

VT-Forschungsbericht 2019-02

Numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung komplexer Brennstoffe

Dipl.-Ing. Alexander Steinbach

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Verbrennungstechnik
Stuttgart



DLR

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt



Herausgeber

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt

**Institut für
Verbrennungstechnik**

Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart

Telefon
Telefax

(0 7 11) 68 62 - 3 08
(0 7 11) 68 62 - 5 78

Als Manuskript gedruckt.
Abdruck oder sonstige Verwendung
nur nach Absprache mit dem Institut gestattet

D93, Stuttgart

Numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung komplexer Brennstoffe

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Alexander Steinbach

aus Karaganda

| | |
|------------------|---------------------------------------|
| Hauptberichter: | apl. Prof. Dr.-Ing. Peter Gerlinger |
| 1. Mitberichter: | Univ.-Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn |
| 2. Mitberichter: | Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel |

| | |
|-----------------------------|-------------------|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 09. November 2018 |
|-----------------------------|-------------------|

Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt
Universität Stuttgart

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Stuttgart.

Ich möchte mich zunächst bei dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred Aigner und meinem ehemaligen Abteilungsleiter Herrn Dr.-Ing. habil. Berthold Noll für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit bedanken. Mein Dank gilt auch Herrn Dr.-Ing. Ruud Eggels für die Unterstützung seitens Rolls-Royce Deutschland sowie für die kooperative und freundliche Zusammenarbeit. Für die Übernahme des Mitberichtes danke ich den Herren Univ.-Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn und Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel.

Mein besonderer Dank gilt meinem Hauptberichter Herrn apl. Prof. Dr.-Ing. Peter Gerlinger. Seine umfassende Erfahrung und seine engagierte Betreuung haben wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen. Zudem war seine ansteckende Begeisterung für die numerische Verbrennungssimulation ein wichtiger Motivationsfaktor. Ich möchte mich herzlich für alle fachlichen als auch persönlichen Ratschläge bedanken.

Meinen Kollegen danke ich für all die anregenden Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima. Besonderer Dank geht an dieser Stelle an Bastian Rauch, Andrea Tomasello, Antonio Filosa, Melanie Herbst, Eleni Agelidou, Stefan Hasemann, Tobias Dittmann und Uwe Bauder.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie, allen voran bei meiner Frau Tina, für den Rückhalt und die uneingeschränkte Unterstützung bei der Verwirklichung meiner Ziele.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Symbol- und Abkürzungsverzeichnis | 7 |
| Kurzfassung | 13 |
| Abstract | 15 |
| 1 Einleitung | 17 |
| 1.1 Motivation | 17 |
| 1.2 Überblick: Experimentelle Untersuchungen | 18 |
| 1.3 Überblick: Rußmodellierung | 20 |
| 1.4 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit | 25 |
| 2 Numerische Grundlagen | 27 |
| 2.1 Erhaltungs- und Transportgleichungen reagierender Strömungen | 27 |
| 2.2 Eigenschaften turbulenter Strömungen | 32 |
| 2.2.1 Mittelung der Erhaltungs- und Transportgleichungen | 33 |
| 2.2.2 Modellierung ungeschlossener Terme | 34 |
| 2.2.3 Assumed-PDF-Ansatz | 35 |
| 2.3 Numerische Methoden | 40 |
| 2.3.1 Bestimmung des Druck- und Geschwindigkeitsfeldes | 41 |
| 2.3.2 Transport-Chemie Kopplung | 41 |
| 2.3.3 Detaillierter Chemielöser | 42 |
| 3 Ruß | 47 |
| 3.1 Allgemeine Beschreibung der Rußbildung | 47 |
| 3.2 Modellierungsansatz für die Rußbildung | 48 |
| 3.2.1 Gasphasenchemie | 48 |
| 3.2.2 Chemie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffen | 49 |
| 3.2.2.1 Bildung der ersten PAH-Klasse | 51 |
| 3.2.2.2 PAH-Wachstum | 53 |
| 3.2.2.3 PAH-Kollisionen | 54 |
| 3.2.2.4 PAH-Oxidation | 55 |
| 3.2.3 Rußchemie | 56 |
| 3.2.3.1 Rußtransport | 57 |
| 3.2.3.2 Rußbildung | 58 |
| 3.2.3.3 Rußwachstum durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen . . . | 59 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.2.3.4 | Rußwachstum durch Kollisionen mit PAHs | 59 |
| 3.2.3.5 | Rußoxidation | 60 |
| 3.2.3.6 | Rußagglomeration | 62 |
| 3.2.4 | Zusammenfassung des Gasphasen- und Rußmodells | 63 |
| 4 | Validierung an Stoßrohrexperimenten | 65 |
| 4.1 | Pyrolyse und Oxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe | 65 |
| 4.2 | Pyrolyse und Oxidation langkettiger Kohlenwasserstoffe | 78 |
| 4.3 | Pyrolyse und Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe | 85 |
| 4.4 | Oxidation von Kohlenwasserstoffgemischen und Jet A1 | 95 |
| 5 | Validierung an rotationssymmetrischen Jetflammen | 103 |
| 5.1 | Laminare Ethylen-Diffusionsflammen | 103 |
| 5.2 | Laminare n-Dekan-Diffusionsflamme | 112 |
| 5.3 | Laminare Jet A1-Diffusionsflamme | 118 |
| 6 | Vorhersage der Rußbildung in komplexen Brennkammersystemen | 125 |
| 6.1 | Funktionsweise und numerische Randbedingungen | 125 |
| 6.2 | Ergebnisse | 127 |
| 6.3 | Einfluss der Turbulenz-Chemie-Interaktion | 133 |
| 6.4 | Vergleich mit Messwerten | 136 |
| 7 | Zusammenfassung | 139 |
| A | Reaktionsmechanismen | 142 |
| A.1 | Gasphasenmechanismus | 142 |
| A.2 | Bildungsmechanismus der ersten PAH-Klasse | 164 |
| | Literaturverzeichnis | 169 |

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

| | | |
|----------------------------------|---|------------------------------------|
| A | Fläche | m^2 |
| A | Vorfaktor der Arrheniusgleichung | $\text{mol}, \text{m}^3, \text{s}$ |
| $a_1 - a_7$ | Polynomkoeffizienten zur Bestimmung der Stoffwerte | |
| A_l, A_r | Vorfaktoren der linken bzw. rechten Delta-Funktion | |
| b | Exponent der Arrheniusgleichung | |
| C_μ | Modellkonstante für die turbulente Viskosität | |
| c_p | spezifische Wärmekapazität | $\text{J}/(\text{kg K})$ |
| $C_{\epsilon 1}, C_{\epsilon 2}$ | Modellkonstanten der ϵ -Gleichung | |
| C_{σ_T} | Modellkonstante der σ_T -Gleichung | |
| C_{agg} | Modellkonstante der Rußagglomeration | |
| C_{th} | Modellkonstante der Thermophorese | |
| d | Durchmesser | m |
| D_α | Diffusionskoeffizient der Spezies α | (m^2/s) |
| D_{32} | Sauterdurchmesser | m |
| E_A, T_A | Aktivierungsenergie bzw. -temperatur der Arrheniusgleichung | $\text{J}/\text{mol}, \text{K}$ |
| f | Fehlerordnung | |
| f_V | Rußvolumenbruch | |
| f_{OX} | Korrektur der Rußoxidation | |
| g | Gravitationskraft | m/s^2 |
| g_1, g_2 | Funktionswerte im iterativen Newton-Verfahren | K, K^2 |
| H | Heaviside-Funktion | |
| h | spezifische Enthalpie | J/kg |
| h_f | spezifische Bildungsenthalpie | J/kg |
| I_T | Intensität turbulenter Temperaturfluktuationen | |
| it_{chem} | Anzahl Iterationen im Chemielöser | |
| $j_{\alpha i}$ | Diffusionsmassenfluss der Spezies α in Richtung i | $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ |

| | | |
|----------------------|---|---------------------------------------|
| k | turbulent kinetische Energie | m^2/s^2 |
| k_B | Boltzmann-Konstante ($1.38\text{e}^{-23} \text{ J/K}$) | J/K |
| K_C, K_p | auf Konzentration bzw. Druck bezogene Gleichgewichtskonstante | |
| k_f, k_b | Geschwindigkeitskoeffizient der Hin- und Rückreaktion | $\text{mol}, \text{m}^3, \text{s}$ |
| l | charakteristische Länge | m |
| Le | Lewis-Zahl | |
| M | Molekulargewicht | kg/mol |
| m | Masse | kg |
| m_τ | Anzahl Unteriterationen zur Fehlerabschätzung | |
| n | Iterationsindex | |
| n_α, N_α | Teilchendichte der Spezies α | $1/\text{m}^3, \text{mol}/\text{m}^3$ |
| N_A | Avogadro-Konstante ($6.022\text{e}^{23} \text{ 1/mol}$) | $1/\text{mol}$ |
| n_C | Anzahl Kohlenstoffatome | |
| N_{sp} | Speziesanzahl | |
| P | Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion | |
| p | Druck | Pa |
| Pr | Prandtl-Zahl | |
| q | Energiefluss | $\text{J}/(\text{m}^2\text{s})$ |
| r | Radialkoordinate | m |
| r_τ | Verhältnis aufeinanderfolgender Zeitschritte | |
| R_r | Reaktionsrate | $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$ |
| Re | Reynoldszahl | |
| s | spezifische Entropie | $\text{J}/(\text{kg K})$ |
| S_α | Speziesquellterm | $\text{kg}/(\text{m}^3\text{s})$ |
| S_R | Strahlungsquellterm | $\text{J}/(\text{m}^3\text{s})$ |
| Sc | Schmidt-Zahl | |
| T | Temperatur | K |
| t | Zeit | s |
| t_α | Stoßeffizienz der Species α | |
| tol | Fehlertoleranz des Chemielösers | |
| u_i | Geschwindigkeitskomponente in Richtung i | m/s |
| V | Volumen | m^3 |

| | | |
|------------|-----------------------------------|---|
| x_i | Koordinate in Raumrichtung i | m |
| Y_α | Massenanteil der Spezies α | |

Griechische Symbole

| | | |
|-----------------------------|--|------------------------------------|
| β_{ij} | Stoßfrequenz | m ³ /s |
| χ | Anteil der aktiven Oberfläche bei Rußoxidation nach Nagle et al. [133] | |
| δ | Dirac'sche Delta-Funktion | |
| δ_{ij} | Kronecker-Symbol | |
| ϵ | Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie k | m ² /s ³ |
| ϵ_τ | Fehler des Chemielösers | |
| η_{OX} | Stoßeﬃzienz mit einem Oxidator | |
| γ_{ij} | Stoßeﬃzienz | |
| κ | Absorptionskoeffizient | 1/m |
| λ | Wärmeleitfähigkeit | W/(m K) |
| μ | dynamische Viskosität | Pa s |
| ν | kinematische Viskosität | m ² /s |
| ν', ν'' | Stöchiometrikoeffizienten Edukte bzw. Produkte | |
| ω_{NSC} | Oxidationsrate nach Nagle et al. [133] | |
| Φ | Äquivalenzverhältnis | |
| ρ | Dichte | kg/m ³ |
| σ | Stefan-Boltzmann-Konstante (5.67e ⁻⁰⁸ W/(m ² K ⁴)) | W/(m ² K ⁴) |
| $\sigma_k, \sigma_\epsilon$ | Diffusionskonstanten der k - bzw. ϵ -Gleichung | |
| σ_T | Temperaturvarianz | K ² |
| τ | Zeitmaß | s |
| τ_{ij} | Element des Spannungstensors | kg/(ms ²) |

Chemische Formeln

| | |
|---------------------------------|-------------------|
| A ₁ C ₂ H | Phenylacetylen |
| A ₁ | Benzol |
| A ₂ C ₂ H | Ethinylnaphthalen |
| A ₂ | Naphthalen |
| A ₃ | Phenanthren |
| A ₄ | Pyren |
| Ar | Argon |

| | |
|-----------------|-------------------------|
| C_2H_2 | Acetylen |
| C_2H_4 | Ethylen |
| C_2H_6 | Ethan |
| C_4H_2 | Diacetylen |
| C_7H_8 | Toluol |
| $C_{96}H_{30}$ | Superphenalen |
| CH_4 | Methan |
| CO_2 | Kohlenstoffdioxid |
| CO | Kohlenstoffmonoxid |
| H_2O | Wasser |
| H_2 | molekularer Wasserstoff |
| HO_2 | Hydroperoxyl-Radikal |
| H | Wasserstoff |
| iC_8H_{18} | iso-Oktan |
| $nC_{10}H_{22}$ | n-Dekan |
| nC_7H_{16} | n-Heptan |
| NO_x | Stickoxide |
| O_2 | molekularer Sauerstoff |
| OH | Hydroxyl-Radikal |
| O | Sauerstoff |
| SOOT | Ruß |

Indizes

| | |
|-------------------------|----------------------------------|
| 0 | Startwert |
| <i>3rd</i> | Third Body (inertes Stoßpartner) |
| α, β, γ | Speziesindizes |
| <i>G</i> | gaußverteilt |
| <i>r</i> | Reaktionsindex |
| <i>S</i> | Ruß |
| <i>t</i> | turbulenzbedingte Größe |
| est | abgeschätzt |

Abkürzungen

| | |
|------|-----------|
| Abb. | Abbildung |
|------|-----------|

| | |
|-------------|--|
| AFR | air-fuel ratio (Verhältnis von Luft zu Brennstoff) |
| aPDF | Assumed Probability Density Function (angenommene Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion) |
| BDF | Backward-Differentiation-Formula |
| CFD | Computational Fluid Dynamics |
| CFL | Courant-Friedrich-Lewy-Zahl |
| DLR | Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt |
| DNS | Direct Numerical Simulation |
| EDC | Eddy Dissipation Concept |
| FRC | Finite-Rate Chemistry |
| Gl. | Gleichung |
| H/C | Verhältnis Wasserstoff zu Kohlenstoff |
| HACA | Hydrogen-Abstraction-Carbon-Addition |
| ICAO | International Civil Aviation Organization |
| OX | Oxidator |
| OXp | Oxidationsprodukt |
| PAH | Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) |
| PDF | Probability Density Function (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion) |
| PRECISE-UNS | Predictive-system for Real Engine Combustors with Improved Submodels and Efficiency - Unstructured |
| Prob | Wahrscheinlichkeit |
| PSDF | Particle Size Distribution Function (Teilchengrößenverteilung) |
| RANS | Reynolds-averaged Navier-Stokes (Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen) |
| RQL | Rich-burn, Quick-quench, Lean-burn |
| SIMPLE | Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations |
| SN | Smoke Number |

Sonstige Zeichen

| | | |
|------------|-----------------------------------|----------|
| \bar{Z} | Reynolds-gemittelte Zustandsgröße | |
| \hat{Z} | Momentanwert einer Zustandsgröße | |
| C_α | Bezeichnung der Spezies α | |
| D | Diffusionskoeffizient | kg/(m s) |
| Z | Zustandsgröße | |

| | | |
|----------------|--|-----------|
| z', z'' | Fluktuation bei Reynolds- bzw. Favre-Mittelung | |
| \mathfrak{R} | universelle Gaskonstante (8.314 J/(mol K)) | J/(mol K) |
| \tilde{z} | Favre-gemittelte Zustandsgröße | |

Kurzfassung

Ein wichtiger Aspekt der Verbrennung ist die Schadstoffbildung. Insbesondere Ruß gewinnt in diesem Zusammenhang aufgrund seiner umwelt- und gesundheitsschädlichen Wirkung zunehmend an Bedeutung. Die Entwicklung neuer Brennkammerkonzepte soll möglichst mit einer Reduktion der Rußbildung einhergehen. Hierbei kann der Einsatz geeigneter numerischer Modelle den Auslegungsprozess maßgeblich unterstützen.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Rußmodell vorgestellt und im Verbrennungscode PRECISE-UNS (Predictive-system for Real Engine Combustors with Improved Submodels and Efficiency - Unstructured) zur Vorhersage der Rußbildung in Flugtriebwerken eingesetzt. Das Modell nutzt einen detaillierten Chemielöser, der zunächst implementiert wurde und dessen Funktionsweise ebenfalls ausführlich beschrieben ist. Der Bildungsprozess von Ruß ist in Untermodelle für die Gasphase, die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons/PAH) und die Rußpartikel unterteilt. Die Gasphase wird dabei über einen detaillierten Reaktionsmechanismus beschrieben, der für die Vorhersage der Verbrennung verschiedener Brennstoffe (z.B. Jet A1) ausgelegt ist und die Reaktionspfade bis hin zu den kleinsten, aromatischen Ringstrukturen, wie Benzol (A_1) und Toluol (C_7H_8), berücksichtigt. Die Modellierung größerer PAHs erfolgt über einen Sektionalansatz, der die auftretenden PAHs in Klassen zusammenfasst, wobei für jede Klasse eine entsprechende Transportgleichung zu lösen ist. Zwei weitere Transportgleichungen werden für die Berechnung des Massenanteils und der Teilchendichte der Rußpartikel verwendet. Das Modell berücksichtigt die Hauptmerkmale der PAH- und Rußkinetik, wie Bildung, Wachstum, Kollisionen und Oxidation. Die Formulierung dieser Prozesse erfolgt über globale Reaktionen, sodass ein hohes Maß an Recheneffizienz gewährleistet ist. Im Gegensatz zu vorangegangenen Arbeiten verwendet das Modell einige Neuentwicklungen, wie das reversible Wachstum der PAH-Klassen, das Rußwachstum durch Anlagerung von Polyinen und eine verbesserte Reaktionsrate für die Rußoxidation. Wie noch gezeigt wird, sind diese Merkmale wichtig für die genaue Vorhersage der Rußkonzentration.

Die Modellvalidierung erfolgt zunächst an zahlreichen Stoßrohrexperimenten, bei denen verschiedene kurz- und langkettige sowie aromatische Brennstoffe eingesetzt wurden und die einen weiten Temperatur- und Druckbereich umfassen. Das Ergebnis dieser Experimente sind entweder Verläufe der Spezieskonzentrationen oder der Rußerträge, die als Funktion der anfänglichen Stoßrohrtemperatur angegeben werden. Aus diesem Grund eignen sie sich sowohl zur Validierung der reinen Reaktionskinetik als auch der Rußbildung. Außerdem ist die Simulation solcher Experimente einfach und benötigt nur wenig Rechenzeit. Diese Tatsache ermöglicht ausführliche Untersuchungen der kinetischen Prozesse. Insgesamt erzielen die Simulationsergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den Validierungsdaten für jeden Testfall. Diese Gegebenheit weist die Brennstoffflexibilität des Modells sowie seine vielseitige Anwendbarkeit auf verschiedene Betriebsbedingungen nach.

Weiterhin werden die Einflüsse einiger Neuentwicklungen gezeigt und ihre Bedeutung für die genaue Vorhersage der Rußbildung hervorgehoben.

Anschließend wird die Modellvalidierung an laminaren, rotationssymmetrischen Diffusionsflammen fortgesetzt. Zu den Testfällen zählen in diesem Zusammenhang eine nicht-rauchenden und eine rauchende Ethylen-Flamme (C_2H_4), aber auch Flammen mit komplexen Brennstoffen wie n-Dekan ($nC_{10}H_{22}$) und Jet A1. Letztgenannte Brennstoffe werden vorverdampft und treten gasförmig in den Brennraum ein. Anhand der C_2H_4 -Flammen kann die Verbesserung durch das neue Oxidationsmodell nachgewiesen werden. Diese Flammen zeigen auch den starken Einfluss der Wärmestrahlung auf die Rußoxidation auf. Die Simulation der Jet A1-Flamme untersucht den Einfluss des aromatischen Anteils in der Formulierung des Ersatzbrennstoffes. Hierbei führt die Berücksichtigung größerer, aromatischer Komponenten zu höheren Rußkonzentrationen. Alle Simulationen der laminaren Flammen stimmen gut mit den entsprechenden Experimenten überein. Somit wird die hohe Genauigkeit des Rußmodells erneut nachgewiesen.

Abschließend wird das Modell zur Vorhersage der Rußbildung in einer Flugtriebwerksbrennkammer eingesetzt. Hierzu werden vier Betriebspunkte unter realen Bedingungen, die sich stark voneinander unterscheiden, simuliert und die Ergebnisse hieraus mit den experimentell bestimmten Daten der Smoke Number verglichen. Für die Untersuchung der Turbulenz-Chemie-Interaktion kommt eine angenommenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (assumed probability density function/aPDF) für Temperaturfluktuationen zum Einsatz. Die Simulation gibt das Experiment gut wieder und sagt insbesondere den Verlauf der Smoke Number über dem Schub der einzelnen Betriebspunkte in guter Übereinstimmung vorher. Da das Modell sehr effizient ist, sind hierfür nur annehmbar geringe Rechenzeiten notwendig. Folglich kann die Anwendbarkeit des Modells zur Auslegung neuer, technischer Systeme belegt werden.

Abstract

Pollutant formation is a key discipline in combustion engineering. Due to its harmful impact on environment and health, soot becomes more and more important in this context. One of the goals in the development of new combustors is the reduction of soot formation. For this reason, numerical soot models are currently being developed to support the design process of such devices.

A soot model is presented, which is used in the computational code PRECISE-UNS (Predictive-system for Real Engine Combustors with Improved Submodels and Efficiency - Unstructured) to predict the formation of soot in aircraft combustors. The model uses a finite-rate chemistry solver, which has been implemented into the code first and whose operating principle is also explained in detail. Soot formation is divided into submodels for the gas phase, the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), and the soot particle dynamics. The gas phase is described by a detailed kinetic scheme, which is optimised to predict the combustion of various fuels (e.g. Jet A1) and considers the reaction paths up to the smallest aromatic ring structures, such as benzene (A_1) and toluene (C_7H_8). Higher PAHs are captured by a sectional approach, which lumps the occurring PAHs to classes, while each class is described by an appropriate transport equation. Soot is modeled by two additional transport equations for the soot mass fraction and particle density. The model considers the main features of the PAH and soot kinetics, which are formation, growth, collisions and oxidation. These processes are formulated using global reactions, so that a high level of computational efficiency is achieved. In contrast to previous works, the model also introduces some new developments, such as the reversible PAH growth, the soot growth due to polyynes condensation and a modified reaction rate for soot oxidation. As will be shown, these features are crucial for an accurate prediction of soot.

The soot model is first validated against a large number of shock tube experiments, which are performed with various short- and long-chain as well as aromatic fuels and cover a wide temperature and pressure range. The results of these experiments are either profiles of species concentrations or soot yields, which are given as a function of the initial shock tube temperature. Hence, the validation of both gas phase kinetics and soot formation is possible. Furthermore, the simulation of such experiments is simple and requires short computational times only. This fact enables detailed studies on the soot model's kinetics. Altogether, a good overall agreement between computational results and validation data is obtained for all testcases. Hence, the model's fuel flexibility and applicability to various operating conditions are proven. Furthermore, the impact of some new model features is demonstrated and their importance for an accurate soot prediction is highlighted.

Subsequently, the soot model is validated against laminar, axis symmetric diffusion flames. In this context, a non-smoking and a smoking ethylene (C_2H_4) flame, but also flames using complex fuels such as n-decane ($nC_{10}H_{22}$) and Jet A1 are simulated. The latter fuels are evaporated before entering

the combustion chamber. The effect of the improved soot oxidation model is demonstrated for the C_2H_4 flames. These flames are also used to point out the remarkable influence of the heat radiation on soot oxidation. In case of the Jet A1 flame, the impact of the aromatic part in the definition of the fuel surrogate is investigated to some extent. It is shown that the consideration of larger aromatic components leads to higher soot concentrations. All laminar flame simulations agree well with the corresponding experiments. Hence again, the high accuracy of the soot model is demonstrated.

Finally, the model is applied to predict the soot formation in an aircraft combustor. Four operating points at realistic conditions, which differ significantly from one another, are simulated and the results are compared to experimental measurements of the Smoke Number. The interaction between turbulence and chemistry is modeled using an assumed probability density function (aPDF) approach for temperature fluctuations. A good agreement between simulation and experiment is obtained. In particular, the Smoke Number's trend with respect to the thrust of the various operating points is reproduced well. Since the model is very efficient, these simulations require a reasonable computational time only. Hence, the model's suitability to design new technological devices is proven.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Verbrennung hat in der heutigen Zeit einen hohen Stellenwert. Weltweit wird der Großteil der Energie durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe bereitgestellt. Ebenso beruhen die meisten Antriebstechniken in der Luftfahrt und im Verkehr auf Verbrennungskonzepten. Mit der Verbreitung von Verbrennungssystemen gehen jedoch auch Probleme einher, worunter unter anderem die Bildung von Schadstoffen fällt. Neben den giftigen Stickoxiden (NO_x) ist hierbei insbesondere Ruß ein unerwünschtes Nebenprodukt, das aus technischen, umwelttechnischen und gesundheitlichen Gründen zunehmend in den Vordergrund rückt.

Aus technischer Sicht ist Ruß zunächst ein Indiz für unvollständige Verbrennung, was in der Regel einen reduzierten Wirkungsgrad des Verbrennungsprozesses zur Folge hat. Außerdem geht von Rußpartikeln aufgrund ihrer großen Absorptionskoeffizienten eine hohe Strahlung aus, die die Wärmebelastung der Brennkammerwände erheblich erhöhen kann [194].

Auch auf die Umwelt hat Ruß einen negativen Einfluss. Ruß, der von Flugtriebwerken auf Reiseflughöhe ausgestoßen wird, steht zum einen im Verdacht die atmosphärische Zusammensetzung zu verändern [5]. Zum anderen dient er als Keimzelle für die Bildung von künstlichen Zirruswolken [83, 142], die zur globalen Erderwärmung beitragen [27].

Im Hinblick auf die Gesundheit stellt Ruß eine ernstzunehmende Bedrohung dar. Rußemissionen tragen maßgeblich zur Luftverschmutzung in Ballungsgebieten bei, an deren Folgen laut Weltgesundheitsorganisation jährlich weltweit mehrere Millionen Menschen sterben [148]. Eine Ursache hierfür sind kleine Rußpartikel, die über die Atemwege in die Nasenhöhlen, die Bronchien und die Lunge vordringen und Auslöser schwerer Herz-Kreislauf-Erkrankungen oder von Lungenkrebs sein können [90, 104]. Aus diesem Grund kommt es vermehrt zu Diskussionen über die Belastung durch Feinstaub, dem auch Ruß zuzordnen ist, und es werden Bemühungen unternommen, diese zu reduzieren [185].

Angesichts dieser Tatsachen wird die Entwicklung von Verbrennungskonzepten mit geringen Rußemissionen angestrebt. Dies kann über verschiedene Methoden realisiert werden, wie etwa die Verwendung alternativer Treibstoffe [10] oder den Einsatz von Magerbrennkammern [186], um nur einige Beispiele zu nennen. In jedem Fall jedoch ist ein gutes Verständnis der Verbrennungsvorgänge einschließlich der Rußbildung erforderlich. Hierbei sind numerische Modelle ein geeignetes Werkzeug, um die grundlegenden Prozesse zu untersuchen und die Auslegung entsprechender Konzepte zu unterstützen.

1.2 Überblick: Experimentelle Untersuchungen

Ein Großteil des heutigen Verständnisses der Rußbildung ist auf experimentelle Untersuchungen zurückzuführen. Die Komplexität der Experimente reicht dabei von einfachen, aber aufschlussreichen Grundlagenuntersuchungen bis zu ausführlichen Untersuchungen an halb-technischen Brennkammern.

Als erste, wichtige Quelle experimenteller Untersuchungen sind nulldimensionale Reaktor- und Stoßrohrexperimente zu nennen. Während Reaktorexperimente auf niedrige Temperaturen beschränkt sind [35, 159, 164, 165], werden Stoßrohrexperimente bei hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt und spiegeln damit die Betriebsbedingungen realer Gasturbinen wieder. Traditionellerweise werden Stoßrohrexperimente für die Validierung der Kinetik elementarer Reaktionen verwendet [33, 34, 69, 70, 119, 120, 175–178], sie eignen sich jedoch auch für die Untersuchung der Rußchemie [1–3, 72, 89, 135, 136, 191]. Dabei kann sowohl die Pyrolyse als auch die Oxidation eines Brennstoffes untersucht werden. Neben der großen Datenbank, die zu Stoßrohrexperimenten verfügbar ist, liegt ihr größter Vorteil in dem geringen Rechenaufwand, der für ihre Simulation benötigt wird. Dadurch können Modellparameter an einer Vielzahl verschiedener Experimente angepasst und einzelne Einflüsse intensiv erforscht werden. Ein Nachteil hingegen ist, dass die Rußoxidation aufgrund der Vormischung nicht ausreichend analysiert werden kann. Dies liegt daran, dass bei magerer Vormischung kaum Ruß entsteht und bei fetter Vormischung die Rußoxidation nur eine untergeordnete Rolle spielt. Hierfür sind alternative Experimente erforderlich.

Sind neben der reinen Reaktionskinetik auch Transportvorgänge von Interesse, werden aufwändigere Experimente benötigt. Die einfachste Möglichkeit den Transport zu berücksichtigen bieten eindimensionale, laminare Vormischflammen. Hierbei werden Spezies- und Rußprofile synchron als Funktion der Höhe über dem Brenner gemessen. Zahlreiche Datensätze solcher Experimente sind für verschiedene Brennstoffe in der Literatur vorhanden [24, 29, 48, 77, 123, 189]. Ihre Simulation ist jedoch nicht trivial, weil der Temperaturverlauf aufgrund von räumlichen Mischungsvorgängen und Strahlungsverlusten schwierig zu bestimmen ist. Deswegen wird üblicherweise das Temperaturprofil experimentell ermittelt und der Strömung aufgeprägt. Außerdem liegen wegen der Vormischung ähnliche Probleme im Hinblick auf die Rußoxidation wie bei den Stoßrohrexperimenten vor.

Zu den wohl wichtigsten Experimenten der Rußforschung zählen zweidimensionale, laminare Flammen. Solche Flammen zeigen einige wesentliche Merkmale, die für die Verbrennungsvorgänge in Gasturbinen relevant sind. Hierzu zählen die Mischung, die Reaktionskinetik der Gasphase und des Rußes, die Strahlung sowie die Wechselwirkungen dieser Vorgänge. Aufgrund des höheren Rußertrags werden in diesem Zusammenhang bevorzugt Diffusionsflammen untersucht, aber auch Untersuchungen an vorgemischten Flammen sind möglich. In beiden Fällen existieren in der Literatur [25, 91, 124, 125, 128, 161–163, 167–169] zahlreiche Datensätze für einfache und komplexe Brennstoffe. Besondere Erwähnung haben hierbei die Arbeiten von McEnally et al. [124] und Santoro et al. [169] verdient. McEnally's Arbeit gibt wichtige Aufschlüsse über den Einfluss der Vormischung auf die Rußbildung. Santoro's Arbeit konzentriert sich unter anderem auf die Untersuchung einer rauchenden Flammen, woraus wertvolle Erkenntnis für die Rußoxidation gewonnen werden. In beiden Fällen werden die Flammen ausführlich räumlich vermessen. Außerdem können

sie aufgrund ihrer Rotationssymmetrie mit nur wenig Aufwand simuliert werden. Diese Gegebenheiten ermöglichen eine detaillierte Modellvalidierung. Ein Nachteil von zweidimensionalen, laminaren Flammen ist, dass sie in den meisten Fällen unter atmosphärischen Bedingungen betrieben und dadurch Temperaturen von ca. 2000 - 2200 K nicht überschritten werden. Somit liegen die Maximaltemperaturen unterhalb von jenen in Gasturbinenbrennkammern (ca. 2600 K). Außerdem spielen turbulente Vorgänge, die in Gasturbinen von großer Bedeutung sind, keine Rolle.

Zur Untersuchung des Einflusses der Turbulenz eignen sich zweidimensionale, turbulente Flammen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die Strömung und die Flammenstruktur turbulenten Fluktuationen unterliegen. Letztere rufen zum einen einen turbulenten Transport hervor, wodurch die Mischung deutlich verbessert wird, und zum anderen haben sie bei langsamer Reaktionskinetik - wie sie bei der Rußbildung stets auftritt - einen direkten Einfluss auf die Chemie. In den letzten Jahren sind einige Datensätze [25, 93, 94, 108, 118] veröffentlicht worden, die turbulente Flammen einfacher Brennstoffe (z.B. Acetylen (C_2H_2) oder Ethylen (C_2H_4)) ausgiebig charakterisieren. Für komplexere Brennstoffe (z.B. Jet A1) hingegen sind bislang nur sehr wenige Veröffentlichungen [173, 195–197] vorhanden. Die Simulation turbulenter Flammen stellt eine sehr große Herausforderung dar, weil sie sowohl für den turbulenten Transport als auch für die Turbulenz-Chemie-Interaktion geeignete Modelle erfordert. Außerdem sind die hohen Austrittsgeschwindigkeiten des Brennstoffs problematisch, weil sie dazu führen, dass die Stabilisierung der Flamme erst in einer gewisser Höhe über dem Brenner erfolgt [93, 94] oder über einen Pilotbrenner gewährleistet werden muss [108, 173, 195–197]. Beide Varianten sind in der Simulation schwierig abzubilden.

Da die oben beschriebenen Experimente nur einzelne Aspekte der komplexen Vorgänge in realen Brennkammern andeuten, sind experimentelle Untersuchungen an realitätsnahen Konzepten für das bessere Verständnis der Rußbildung unabdingbar. Eine geeignete Möglichkeit für solche Untersuchungen liefern halb-technische Systeme [62, 63, 105]. Diese Systeme verbinden Merkmale realer Brennkammern (z.B. Drallerzeuger, Sekundärluftzuführung, erhöhter Brennkammerdruck) mit technischen Vereinfachungen (z.B. einfacher Brennstoff), optischer Zugänglichkeit und gut definierten Randbedingungen. Auf diese Weise wird eine detaillierte Charakterisierung des Verbrennungsprozesses ermöglicht. Die Simulation dieser Systeme erlaubt die Validierung und Anwendung von Rußmodellen unter realitätsnahen Bedingungen, wodurch komplizierte Zusammenhänge besser analysiert und verstanden werden können. Ein Nachteil hierbei ist jedoch der große Rechenaufwand, der ausführliche Modellstudien verhindert.

Die Durchführung von detaillierten Experimenten an Gasturbinenbrennkammern unter realen Betriebsbedingungen erweist sich als äußerst schwierig. Bei Flugtriebwerken wird beispielsweise häufig das Gesamtsystem bestehend aus Verdichter, Brennkammer und Turbine auf Prüfständen untersucht [98, 171]. Nur wenige Arbeiten konzentrieren sich auf die reine Untersuchung der Brennkammer und selbst dann ist die Charakterisierung aufgrund der mangelnden optischen Zugänglichkeit in der Regel auf die Brennkammeraustrittsebene beschränkt [26]. Als Maß für die Rußemission wird die Smoke Number [160] herangezogen, die am Triebwerksaustritt bestimmt und über entsprechende Korrelationen [80] in eine mittlere Rußkonzentration umgerechnet wird. Die Simulation von Triebwerksbrennkammern ist mit zahlreichen Herausforderung verbunden. Dazu zählen der hohe Druck, der weite Temperaturbereich, der flüssige Brennstoff, der als Spray

eingebraucht wird, die meist unbekannten Randbedingungen sowie die wechselnden Lastpunkte. Aufgrund dieser Komplexität liegt der Anspruch der Simulation lediglich darin, die Größenordnung der gemessenen Rußkonzentration korrekt wiederzugeben sowie ihren Verlauf über den einzelnen Lastpunkten nachzubilden. Hierfür sind genaue Modelle notwendig, die zuvor an grundlegenden Experimenten validiert worden sind.

1.3 Überblick: Rußmodellierung

In den vergangenen Jahrzehnten sind viele Bemühungen unternommen worden, um Modelle zur möglichst genauen Vorhersage von Ruß zu entwickeln.

Erste, empirische Modelle [47, 92] setzen die Bildungs- und Oxidationsrate von Ruß in Bezug zu bekannten strömungsmechanischen Größen, wie zum Beispiel der Temperatur und der Konzentration des unverbrannten Treibstoffs. Bei entsprechender Kalibrierung können solche Modelle das Rußverhalten einzelner Testfälle in guter Näherung wiedergeben. Allerdings sind sie stark an eben jene Testfälle und Betriebspunkte gebunden, an denen sie kalibriert worden sind. Demzufolge ist ihre allgemeine Gültigkeit und ihre Übertragbarkeit auf andere Betriebsbedingungen nicht gegeben. Das erste Modell, das auf einer physikalischen Grundlage beruht, geht auf die Arbeit von Tesner et al. [187] zurück. Tesner formulierte die Bildung von Ruß mit einer 2-Schritt Reaktion, bei der in einem ersten Schritt Radikale gebildet werden, die anschließend zu Rußpartikeln rekombinieren. Für den erwähnten 2-Schritt Mechanismus wird eine entsprechende Reaktionsrate in Abhängigkeit einiger Konstanten definiert. Magnussen et al. [117] koppelten Tesner's Rußmodell an das Eddy Dissipation Concept (EDC) Modell, das Verbrennungsprozesse als Folge turbulenter Mischungsvorgänge auffasst, und entwickelte auf diese Weise ein nützliches Werkzeug zur Rußvorhersage bei turbulenter Verbrennung, das bis heute weite Verbreitung findet [115, 116, 127]. Der Nachteil von Tesner's Rußmodell sind die verwendeten Konstanten bei der Vorgabe der Reaktionsrate. Diese können nicht allgemein gültig angegeben werden und müssen wie schon bei den empirischen Modellen an die untersuchten Betriebspunkte angepasst werden. Im Hinblick auf die Auslegung von Brennkammersystemen ist dies ein wesentlicher Nachteil, da sie zum einen in einem weiten Bereich unterschiedlicher Betriebspunkte arbeiten und die Rußemissionen zum anderen ein wichtiges Auslegungskriterium sind, das es im Voraus vorherzusagen gilt.

Die einfachen, oben beschriebenen Modelle sind nicht auf beliebige Brennkammergeometrien übertragbar und finden dadurch nur in begrenztem Maße Anwendung. Allgemeingültige Modelle erfordern ein besseres Verständnis der grundlegenden physikalischen und chemischen Prozesse der Rußbildung. Diese Motivation liegt den Arbeiten von Frenklach et al. [55–57, 59] zugrunde. Diese konzentrieren sich auf die Reaktionskinetik, die zur Rußbildung führt. Hierbei wurde beobachtet, dass die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons/PAH) die bedeutendsten Rußvorläufer sind und ihr Anwachsen zur Bildung kleinster Rußpartikel führt. Als wichtigster Wachstumspfad wurde dabei der Hydrogen-Abstraction-Carbon-Addition (HACA) Mechanismus identifiziert, der die Anlagerung von kohlenstoffhaltigen Molekülen (hauptsächlich Acetylen (C_2H_2)) an die PAHs beschreibt. Aus diesen Beobachtungen wurde ein detaillierter Reaktionsmechanismus abgeleitet, der im verwendeten Modell für die Beschreibung der Gasphasenchemie zum Einsatz kommt. Die Rußmodellierung erfolgt über ein Momentenverfahren [54, 58], das die Nu-

kleation, das Wachstum, die Oxidation und die Agglomeration von Rußpartikeln erfasst. Frenklach's Modell gilt als Meilenstein in der Rußmodellierung [126] und ist die Grundlage für viele weitere Modelle [7, 87, 192], die einen bedeutenden Beitrag zum Verständnis der Rußbildung geleistet haben. Die Verwendung des PAH-Pfads als Bildungspfad für Ruß ist bis heute üblich [18, 42, 75, 123]. In moderner Arbeiten [11, 161–163] umfasst dieser die Reaktionskinetik von kleinen (z.B. Benzol (A_1) und Toluol (C_7H_8)) bis hin zu großen PAHs (z.B. Pyren (A_4)).

Neben dem PAH-Bildungspfad gibt es noch weitere Ansätze die Bildung kleinster Rußpartikel zu modellieren. In den Arbeiten von Krestinin et al. [100–102] wird die Rußnukleation über Polyine vorgeschlagen. Begründet wird dies zum einen mit dem geringen H/C-Verhältnis großer Polyine, die dadurch eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie Rußpartikel aufweisen, und zum anderen mit ihrem äußerst schnellen Wachstum über Polymerisationsreaktionen, das zum schlagartigen Anstieg von Ruß in Flammen führt. Ein Merkmal von Polyinen ist ihre thermische Stabilität im Hochtemperaturbereich [136], wodurch die Rußbildung selbst bei hohen Temperaturen erklärt wird. Letzterer Punkt ist insbesondere für die Verbrennungsvorgänge in Gasturbinen relevant. Zusätzlich zum PAH-Pfad wurde der Polyin-Pfad als Bildungspfad in einigen Modellen [135, 191, 193] realisiert. Allerdings wird ihm im Vergleich zum PAH-Pfad deutlich weniger Bedeutung beigemessen [79].

Die Modellierung der Rußnukleation über den PAH-Pfad erfordert detaillierte Reaktionsmechanismen mit einer großen Anzahl an Spezies und Reaktionen. Für ihre Berechnung werden im Hinblick auf die Rußmodellierung zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: das Flamelet Modell und das Finite Rate Chemistry (FRC) Modell. Beide sollen im folgenden erläutert werden.

Die Rußmodellierung unter Verwendung eines Flamelet Modells geht auf die Arbeiten von Pitsch et al. [143, 144] zurück. Ziel ist es hierbei, die Reaktionskinetik isoliert von der Strömungsmechanik zu betrachten und dadurch eine effiziente Berechnung zu ermöglichen. Dem Ansatz liegt die Idee zugrunde, dass die Flammenfront durch ein Ensemble eindimensionaler, laminarer Flamelets abgebildet werden kann, deren chemische Zeit- und Längenskalen deutlich kleiner sind als die entsprechenden turbulenten Skalen (Annahme großer Damköhler-Zahlen). Turbulente Schwankungen haben in diesem Fall keinen Einfluss auf die laminare Struktur der Reaktionszone. Die Transportgleichungen für die Enthalpie und die Speziesmassenanteile werden im Raum des Mischungsbruchs angegeben [21]. Jedoch tritt hierin die skalare Dissipationsrate als zusätzlicher Term auf, der die Enthalpie und die Speziesmassenanteile an das Strömungsfeld koppelt und als weiterer Parameter behandelt werden muss. In Abhängigkeit des Mischungsbruchs und der skalaren Dissipationsrate werden die entsprechenden Transportgleichungen für Enthalpie und Speziesmassenanteil vorab gelöst und die Ergebnisse in tabellierter Form gespeichert. Für die Simulation genügt es, eine Transportgleichung für den Mischungsbruch und dessen Varianz zu lösen, aus der die skalare Dissipationsrate hervorgeht. Aus der Tabelle werden anschließend die Ergebnisse für die Enthalpie und die Speziesmassenanteile gelesen. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Effizienz im Hinblick auf die Rechenzeit, weshalb sie neben einfachen Testfällen [67, 172] auch Anwendung für zeitaufgelöste und komplexe Simulationen findet [132]. Hinsichtlich der Rußmodellierung birgt sie jedoch einige Nachteile: Die Rußchemie läuft auf großen Zeitskalen ab, wodurch die Annahme großer Damköhler-Zahlen nicht mehr gegeben ist. So haben die Rußpartikel einen direkten Einfluss auf das Strömungsfeld, beispielsweise durch Strahlungsverluste und Wechselwirkungen mit der Gasphase. Moderne Versionen [28, 131] des

Flamelet Modells versuchen diese Einflüsse zu berücksichtigen.

Eine genauere Methode zur Beschreibung von Verbrennungsvorgängen bietet das FRC Modell. Hierbei wird die Chemie gekoppelt gelöst und der Massenanteil jeder Spezies aus der Lösung einer entsprechenden Transportgleichung bestimmt. Die darin enthaltenen chemischen Quellterme werden direkt durch den Reaktionsmechanismus vorgegeben. Bei Mechanismen, die - wie in der Rußmodellierung üblich - eine große Anzahl an Spezies und Reaktionen beinhalten, führt dies zu einem großen Aufwand im Hinblick auf die Rechenzeit. Dem gegenüber steht jedoch der Vorteil, dass nur wenig Modellierung für die Beschreibung der Verbrennungsvorgänge notwendig ist und damit verbundene Unsicherheiten vermieden werden. Zudem lassen sich neue Entwicklungen in der Reaktionskinetik problemlos einbinden und testen. Für die Rußmodellierung ist diese Methode besonders geeignet, weil sowohl Strahlungsverluste als auch die Wechselwirkung zwischen Ruß- und Gasphasenchemie direkt berücksichtigt werden. Aufgrund dieser Vorteile wird der zusätzliche Rechenaufwand häufig in Kauf genommen und das FRC Modell in vielen Arbeiten für die Vorhersage von Ruß erfolgreich eingesetzt [7, 91, 111, 112].

Die Rußchemie lässt sich in die folgenden Teilprozesse unterteilen: Nukleation, Wachstum, Oxidation und Agglomeration. Während die Nukleation aus der PAH-Chemie resultiert und bei Verwendung eines entsprechenden Reaktionsmechanismus über die Gasphasenchemie wiedergegeben werden kann [43, 162], müssen alle weiteren Teilprozesse über ein geeignetes Rußmodell abgebildet werden. Hierfür wird in der Regel das 2-Gleichungsmodell, das Momentenverfahren oder der Sektionalansatz verwendet. Alle drei Modellansätze werden im folgenden vorgestellt.

Die 2-Gleichungsmodelle nutzen für die Beschreibung des Ruß den Massenanteil und die Teilchendichte. Beide Größen werden jeweils aus einer entsprechenden Transportgleichung bestimmt. Unter der Annahme einer monodispersen Teilchenverteilungen lassen sich daraus der mittlere Durchmesser und die mittlere Masse der Rußpartikel sowie der Rußvolumenbruch berechnen. Der wesentliche Nachteil von 2-Gleichungsmodellen ist, dass sie nicht in der Lage sind, die Rußteilchenverteilung (Particle Size Distribution Function/PSDF) vorherzusagen. Letztere gibt die Anzahl der Teilchen eines bestimmten Durchmessers an und kann hilfreich für das Verständnis grundlegender Vorgänge bei der Rußbildung sein [23]. Dem gegenüber steht jedoch der Vorteil, dass solche Modelle sehr effizient im Hinblick auf die Rechenzeiten sind. Dieser Punkt erlaubt eine Anwendung auf komplexe Brennkammern, wie sie in früheren Arbeiten [12, 16, 38, 44, 46] bereits durchgeführt wurde.

Eine Möglichkeit der Rußmodellierung, aus der die Form der PSDF hervorgeht, sind die Momentenverfahren [58]. Hierbei werden die Momente der PSDF aus Transportgleichungen berechnet und damit ihre Form approximiert. Bei Verwendung unendlich vieler Momente geht die Approximation in die exakter Form der PSDF über. Allerdings genügen bereits wenige Momente (< 5) für eine gute Annäherung [54]. Problematisch bei diesen Verfahren ist jedoch, dass die Überführung der Rußquellterme in die Momententransportgleichungen zu ungeschlossenen Termen in Form von Teilmomenten führt. Die Schließung erfolgt entweder über Interpolation [54, 58, 158] oder durch eine Vorgabe der PSDF in parametrisierter Form [71]. In letzterem Fall werden die Parameter der PSDF aus den bekannten Momenten bestimmt und damit schließlich die Teilmomente berechnet. Auch Kombinationen beider Verfahren sind möglich [130]. Streng genommen ist das oben beschriebene 2-Gleichungsmodell ebenfalls ein Momentenverfahren, dem eine monodisperse Teilchenverteilung

zugrunde liegt. Da die Anzahl der benötigten Momente gering ist und somit nur entsprechend wenige Transportgleichungen zu lösen sind, sind solche Verfahren effizient und eignen sich für die Simulation realer Brennkammern [9, 132]. Allerdings ist das erwähnte Schließungsproblem nicht trivial und stellt einen großen Nachteil dieser Verfahren dar.

Ein weiteres Modell, das die Bestimmung der PSDF ermöglicht, ist der Sektionalansatz [145, 152]. Dabei wird die PSDF über eine bestimmte Anzahl diskreter Rußklassen abgebildet. Jeder Klasse wird ein fester mittlerer Werte für die Partikelmasse und den Partikeldurchmesser zugewiesen. Zudem wird sie analog zu gewöhnlichen Spezies behandelt und ihr Massenanteil ergibt sich dementsprechend aus der Lösung einer Transportgleichung. Dank dieser Analogie ist eine einfache Implementierung in einen beliebigen Verbrennungslöser möglich. Ausführlichere Modelle [41, 42, 95, 96, 190] berücksichtigen zusätzlich die Teilchenstruktur einer Klasse, indem sie keine festen Werte für Partikelmasse und -durchmesser vorgeben, sondern diese zur Laufzeit berechnen. Allerdings erfordert dies eine weitere Transportgleichung für die Teilchendichte jeder Klasse. Der Vorteil des Sektionalansatzes liegt darin, dass die PSDF ohne weitere Annahmen bestimmt werden kann. Da für eine ausreichende Auflösung jedoch eine große Anzahl Klassen (> 20) notwendig ist, ist der Rechenaufwand hierfür immens. Des Weiteren steigt mit der Anzahl der verwendeten Klassen auch die Anzahl der freien Modellparameter, was eine Kalibrierung erheblich erschwert. Trotz alledem sind solche Modelle weit verbreitet und bereits erfolgreich auf laminare und turbulente Flammen einfacher sowie komplexer Brennstoffe [12–15, 17, 41, 42, 161–163] angewandt worden.

Neben den soeben aufgelisteten Modellierungsansätzen existieren einige weitere Verfahren [8, 78], die jedoch nicht allzu weit verbreitet sind und daher auch nicht näher erläutert werden.

Die Rußmodellierung am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) wird von der Idee getrieben, die grundlegenden physikalischen und chemischen Prozesse der Rußbildung ausreichend ausführlich zu beschreiben, um die Entstehungsgeschichte von Ruß nachvollziehen und analysieren zu können. Gleichzeitig soll das Rußmodell möglichst effizient arbeiten, um eine Anwendung auf komplexe Testfälle zu ermöglichen. Das angestrebte Ziel dabei ist die Simulation der Rußbildung in realen Brennkammern.

Die erste Generation des DLR Rußmodells geht auf die Arbeiten von Di Domenico et al. [38, 39] zurück. Hierin wird die Rußbildung über Untermodelle für die Gasphasen-, PAH- und Rußchemie beschrieben. Die Gasphasenchemie wird über einen detaillierten Reaktionsmechanismus wiedergegeben, der vom Anwender beliebig gewählt werden kann. Für das PAH-Modell kommt ein Sektionalansatz mit einer linearen Verteilung der PAH-Klassen zum Einsatz. Die Bildung der ersten Klasse erfolgt dabei über eine einzelne Reaktion zwischen A_1 und C_2H_2 . Das Wachstum und die Kollisionen der PAH-Klassen führen zur Bildung von Rußpartikeln, die mit einem 2-Gleichungsmodell beschrieben werden. Das Modell wurde erfolgreich zur Vorhersage von Ruß in laminaren Flammen einfacher und komplexer Brennstoffe und auch in halb-technischen Brennkammern angewandt [38, 39]. In nachfolgenden Arbeiten [138, 139] ist es gelungen, die Rußbildung in turbulenten Flammen vorherzusagen. Trotz der guten Ergebnis zeigt das Modell noch einige Schwächen. So ist eine starke Abhängigkeit der Rußbildung vom verwendeten, frei wählbaren Reaktionsmechanismus zu beobachten. Außerdem ist die Bildung der ersten PAH-Klasse mit nur einer einzelnen Reaktion nicht ausreichend gut wiedergegeben und die Elementerhaltung wird bei einigen Rußreaktionen verletzt.

Aufbauend auf den Arbeiten von Di Domenico et al. [38, 39] wurde die zweite Generation des DLR Rußmodells von Blacha et al. [12–17] entwickelt. Hierin wird im Gegensatz zur Vorgängerversion ein fester Reaktionsmechanismus definiert, der aus den Arbeiten von Slavinskaya et al. [179–181] abgeleitet wurde und für alle Testfälle gleichermaßen zum Einsatz kommt. Die Untermodelle der PAH- und Rußchemie werden über einen Sektionalansatz mit einer logarithmischen Verteilung der entsprechenden Klassen realisiert. Die Bildung der ersten PAH-Klasse erfolgt dabei über einen ausführlichen Mechanismus, der mehrere, zum Teil reversible Reaktionen enthält. Mit Ausnahme der PAH-Bildung werden alle PAH- und Rußreaktionen unter Berücksichtigung der Elementerhaltung gemäß Pope et al. [145] vorgegeben. Anstelle des Sektionalansatzes ist auch die Verwendung eines 2-Gleichungsmodells für Ruß möglich, was einen erheblichen Vorteil im Hinblick auf die Rechenzeit mit sich bringt und damit die Simulation komplexer Testfälle ermöglicht. Das Modell erzielt gute Ergebnisse bei der Rußvorhersage in nulldimensionalen Reaktorexperimenten sowie laminaren und turbulenten Flammen [12–15, 17]. Bei Verwendung des 2-Gleichungsmodells und in Kombination mit einem Spraymodell wurden auch reale Brennkammern simuliert [16]. Das Modell von Blacha et al. [12–17] ist eine enorme Weiterentwicklung der Arbeiten von Di Domenico et al. [38, 39]. Jedoch zeigt es immer noch einige Schwachstellen: Zum einen wird die Elementerhaltung bei den Bildungsreaktionen der ersten PAH-Klasse weiterhin verletzt. Zum anderen ist das Modell hauptsächlich an atmosphärischen Flammen mit maximalen Temperaturen von unter 2000 K validiert worden. Diese liegen deutlich unter den Maximaltemperaturen, die in realen Brennkammern auftreten. Wie in der vorliegenden Arbeit noch gezeigt wird, nimmt das Modell nach Blacha et al. [12–17] zu hohe Raten für die Bildung und die Oxidation der Rußpartikel in jenem Hochtemperaturbereich an.

Aktuell laufen zwei Weiterentwicklungen des DLR Rußmodells parallel zueinander ab, ohne dass sie sich gegenseitig beeinflussen. Hierbei handelt es sich zum einen um das Modell von Eberle et al. [45] und zum anderen um das in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Modell. Eberle's Arbeit orientiert sich stark am Rußmodell nach Blacha et al. [12–17] und verwendet denselben Reaktionsmechanismus und einen Sektionalansatz für die PAH- und Rußchemie. Allerdings werden zusätzliche PAH-Radikalklassen eingeführt, mit denen nun alle Wachstums- und Oxidationsreaktionen der PAH-Chemie definiert werden. Beim Wachstum werden auch reversible Reaktionen berücksichtigt. Da die PAH-Radikalklassen erst über Aktivierungsreaktionen aus den gewöhnlichen PAH-Klassen hervorgehen, lässt sich auf diese Weise die Rußbildung verzögern.

Das Modell der vorliegenden Arbeit nutzt einen Gasphasenmechanismus, der aus einer aktuellen Arbeit von Slavinskaya et al. [182] abgeleitet wurde, den Sektionalansatz nach Blacha [12] für die PAH-Chemie und das 2-Gleichungsmodell nach Di Domenico [38] für die Rußchemie. Der Reaktionsmechanismus für die Gasphasenchemie strebt die korrekte Vorhersage des Abbrandverhaltens komplexer Brennstoffe (z.B. n-Dekan ($\text{nC}_{10}\text{H}_{22}$) oder iso-Oktan (iC_8H_{18})) an, damit reale Brennstoffe (z.B. Jet A1) modelliert werden können. Sowohl für die PAH- als auch für die Rußchemie wurden Verbesserungen umgesetzt. Für die PAH-Chemie sind hierfür die Einhaltung der Elementerhaltung bei der Bildung der ersten PAH-Klasse und die Berücksichtigung der Reversibilität beim PAH-Wachstum zu nennen. Die Rußchemie wurde um das Wachstum durch Polyine ergänzt und ein verbessertes Rußoxidaionsmodell wird eingesetzt. Die Weiterentwicklungen dienen der Simulation realer Betriebspunkte von Flugtriebwerken, bei denen hohe Drücke und Temperaturen

auftreten. Eine ausführliche Vorstellung des Rußmodells folgt in Kapitel 3. Seine Validierung und Anwendung wird in den Kapiteln 4 bis 6 demonstriert.

1.4 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Arbeit hat die Vorhersage der Rußemission in Flugtriebwerksbrennkammern mit Computational Fluid Dynamics (CFD) Methoden zum Ziel. Hierfür wird der CFD-Code PRECISE-UNS (Predictive-system for Real Engine Combustors with Improved Sub-models and Efficiency - Unstructured) [6] der Firma Rolls-Royce genutzt. Die Vorgehensweise der Arbeit lässt sich in drei Teile gliedern: Zunächst wurde ein Rußmodell in PRECISE-UNS implementiert. Dieses wurde anschließend im Hinblick auf die Rußbildung unter realen Bedingungen weiterentwickelt und schließlich für die Berechnungen von Flugtriebwerksbrennkammern eingesetzt.

Als Ausgangspunkt für die Implementierung des Rußmodells diente das Modell von Blacha et al. [12–17]. Da es detaillierte Chemie verwendet, wurde in einem ersten Schritt ein FRC-Löser implementiert. Dieser nutzt ein lokales Zeitschrittverfahren mit automatischer Zeitschrittweitensteuerung und hoher Fehlerordnung, wodurch ein effizienter und genauer Lösungsalgorithmus gewährleistet ist. Zur Abbildung der Turbulenz-Chemie-Interaktion wurde der FRC-Löser um ein aPDF-Verfahren (assumed probability density function) für die Berücksichtigung des Einflusses turbulenter Temperaturfluktuationen auf die Chemie erweitert. Abschließend folgte die Implementierung des Rußmodells mit entsprechenden Merkmalen, wie z.B. der Thermophorese und der Rußstrahlung. Die Einzelheiten der Implementierung sind in Kapitel 2 erläutert.

Erste Simulationen haben gezeigt, dass das Rußmodell nach Blacha et al. [12–17] nicht in der Lage ist, die Rußbildung in realen Brennkammern richtig vorherzusagen. Aus diesem Grund wurden Weiterentwicklungen durchgeführt, die Verbesserungen der Gasphasen-, PAH- und Rußchemie umfassen. Anschließend wurde das neue Rußmodell erfolgreich an null- und zweidimensionalen Testfällen validiert. Details zum Rußmodell sind in Kapitel 3 aufgeführt. Die Validierung ist in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben.

Schließlich erfolgte die Anwendung des neuen Rußmodells auf sein eigentliches Einsatzgebiet, die Simulation von Triebwerksbrennkammern unter realen Betriebsbedingungen. Hierzu wurden verschiedene Lastpunkte einer Rolls-Royce Brennkammer mit RQL-Konzept (Rich-burn, Quick-quench, Lean-burn) simuliert und mit experimentellen Messungen der Smoke Number verglichen. Die Ergebnisse hierzu werden in Kapitel 6 vorgestellt.

2 Numerische Grundlagen

2.1 Erhaltungs- und Transportgleichungen reagierender Strömungen

Der Zustand eines Fluids in einer chemisch reagierenden Strömung wird durch die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Enthalpie sowie den Transportgleichungen der Speziesmassenanteile beschrieben.

Massenerhaltung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (2.1)$$

Impulserhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_j) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + \rho g_j \quad (2.2)$$

Energieerhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i h) = -\frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \rho u_i g_i + S_R \quad (2.3)$$

Speziestransport

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i Y_\alpha) = -\frac{\partial j_{\alpha i}}{\partial x_i} + S_\alpha \quad , \quad \alpha = 1, \dots, N_{sp} - 1 \quad (2.4)$$

Im obigen Gleichungssystem gilt die Einstein'sche Summationskonvention. Sie wird auch für alle weiteren Gleichungen der vorliegenden Arbeit verwendet. Die Gleichungen (2.1) - (2.4) werden üblicherweise als Navier-Stokes-Gleichungen bezeichnet, obwohl diese Bezeichnung ursprünglich nur auf die Impulserhaltung zutrifft [170]. Sie bilden ein System gekoppelter, partieller Differentialgleichungen. Das Gleichungssystem ist gültig unter der Annahme, dass das Fluid als Kontinuum angesehen werden kann. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Strömungen niedriger Machzahl untersucht. In diesen Bereichen verhält sich die Strömung inkompressibel, d.h. Druckschwankungen haben vernachlässigbar geringe Dichteänderungen zur Folge ($\partial \rho / \partial p \approx 0$) [60]. Demzufolge kann der Druck als nahezu konstant angesehen werden. Der Einfluss der Druckschwankungen ist bereits in der Enthalpiegleichung (2.3) vernachlässigt. Ferner findet der Beitrag der Reibungsarbeit in Gl. (2.3) keine Berücksichtigung [64]. Die Beziehungen (2.1) - (2.4) liefern Bestimmungsgleichungen für die $N_{sp} + 4$ Zustandsgrößen ρ , u_1 , u_2 , u_3 , h und Y_1 , Y_2 , ..., $Y_{N_{sp}-1}$. Zur Schließung des Systems müssen drei weitere Gleichungen für die Zustandsgrößen p , T und $Y_{N_{sp}}$ vorgegeben werden. Zunächst sei

hierbei das Gesetz von Dalton

$$Y_{N_{sp}} = 1 - \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}-1} Y_{\alpha} \quad (2.5)$$

angegeben, das eine direkte Berechnung des Massenanteils der letzten Spezies $Y_{N_{sp}}$ ermöglicht. Der Druck folgt aus der thermischen Zustandsgleichung für ein Gemisch idealer Gase [60, 64]

$$p = \rho \mathfrak{R} T \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \frac{Y_{\alpha}}{M_{\alpha}} \quad (2.6)$$

mit der universellen Gaskonstanten \mathfrak{R} und der molaren Masse M_{α} der Spezies α . Des Weiteren ist die Definition der spezifischen Enthalpie für ein Gasgemisch gegeben durch

$$h = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} Y_{\alpha} h_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} Y_{\alpha} \left(h_{f,\alpha} + \int_{T_{ref}}^T c_{p,\alpha} d\hat{T} \right) \quad (2.7)$$

mit der spezifischen Bildungsenthalpie $h_{f,\alpha}$ und der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,\alpha}$ der Spezies α und der Referenztemperatur $T_{ref} = 273,15$ K [64]. Gleichung (2.7) ermöglicht die Berechnung der Temperatur T aus der Enthalpie und den Massenanteilen aller Spezies. Durch die Beziehungen (2.5) - (2.7) ist das System vollständig geschlossen und enthält $N_{sp} + 7$ Zustandsgrößen. Die Terme, die in den Gleichungen (2.1) - (2.4) angegeben sind, sind in Abhängigkeit dieser Größen modellierbar und werden im Folgenden erläutert.

Spannungstensor τ_{ij} . Für ein Newton'sches Fluid ist die Schubspannung proportional zur Schergeschwindigkeit. Mit der dynamische Viskosität μ als Proportionalitätskonstanten ergibt sich für den Spannungstensor

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \delta_{ij} \frac{2}{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet δ_{ij} das Kronecker-Symbol

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & , \quad i = j \\ 0 & , \quad i \neq j \end{cases} \quad (2.9)$$

Diffusionsmassenfluss $j_{\alpha i}$. Das Fick'sche Gesetz besagt, dass die Speziesdiffusion proportional und entgegen gerichtet dem Gradienten der Speziesmassenanteile abläuft

$$j_{\alpha i} = -\rho D_{\alpha} \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial x_i} \quad (2.10)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D_{α} , der die Diffusion der Spezies α gegenüber dem Gasgemisch beschreibt. Häufig wird differentielle Diffusion vernachlässigt und für alle Spezies derselbe Diffusionskoeffizient angenommen ($D_{\alpha} = D$), der durch Vorgabe der Schmidt-Zahl Sc bestimmt werden kann

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (2.11)$$

Wärmeffluss q_i . Der Wärmeffluss setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, der Fourier'schen Wärmeleitung und dem Energietransport infolge der Diffusion einzelner Spezies

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} + \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} h_{\alpha} j_{\alpha i} \quad (2.12)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit λ und der spezifischen Enthalpie h_{α} der Spezies α . Für die Anwendung in einem numerischen Strömungslöser kann es zweckmäßiger sein den Wärmeffluss in Abhängigkeit des Enthalpiegradienten anzugeben

$$q_i = -\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_i} - \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \left(\frac{\lambda}{c_p} - \rho D_{\alpha} \right) h_{\alpha} \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial x_i} \quad (2.13)$$

mit der spezifischen Wärmekapazität c_p . Gleichung (2.13) kann aus der Definition des Enthalpiegradienten und den Gleichungen (2.10) und (2.12) hergeleitet werden [64]. Das Verhältnis λ/c_p lässt sich durch Vorgabe der Prandtl-Zahl Pr ausdrücken

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda} \quad (2.14)$$

Bei Vernachlässigung differentieller Diffusion ($D_{\alpha} = D$) und unter der Annahme, dass die Lewis-Zahl

$$Le = \frac{\lambda}{\rho D c_p} = \frac{Sc}{Pr} \quad (2.15)$$

den Wert eins annimmt, entfällt der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (2.13). Die Vernachlässigung differentieller Diffusion kann jedoch zu großen Fehlern führen, insbesondere in Bereichen, in denen molekulare Mischung entscheidend ist [52, 53]. Aus diesem Grund wird sie in der vorliegenden Arbeit stets berücksichtigt und dementsprechend der Diffusionmassenfluss nach Gl. (2.10) bzw. der Wärmeffluss nach Gl. (2.13) modelliert.

Strahlungsterm S_R . Zur korrekten Vorhersage der Temperatur müssen Wärmeverluste durch Strahlung berücksichtigt werden. Dies gilt insbesondere für rußende Flammen, da Ruß ein bedeutender Wärmestrahler ist. Für die Modellierung des Strahlungsterms wird das Gas als optisch dünnes Medium betrachtet [113], d.h. ein Volumenelement emittiert Strahlung, absorbiert diese jedoch nicht. Außerdem wird angenommen, das Volumenelement habe die Eigenschaften eines grauen Strahlers. Der Strahlungsterm wird als Senke in der Enthalpiegleichung (2.3) vorgegeben

$$S_R = -4\sigma\kappa (T^4 - T_{\infty}^4) \quad (2.16)$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten σ und dem Absorptionskoeffizienten κ des Gasgemisches. Die Umgebungstemperatur T_{∞} wird als Korrekturterm eingeführt, um einen Temperaturabfall unterhalb des Wertes T_{∞} zu vermeiden [52]. Neben Ruß werden auch die Gasphasenspezies H_2O , CO_2 , CO und CH_4 als Strahler berücksichtigt. Der Absorptionskoeffizient des Gasgemisches lautet

$$\kappa = p_{H_2O} \kappa_{H_2O} + p_{CO_2} \kappa_{CO_2} + p_{CO} \kappa_{CO} + p_{CH_4} \kappa_{CH_4} + f_V \kappa_S \quad (2.17)$$

mit den Partialdrücken p_α und den Absorptionskoeffizienten κ_α der Spezies α , dem Rußvolumenbruch f_V und dem Absorptionskoeffizienten κ_S für Ruß. Der Absorptionskoeffizient der jeweiligen Spezies wird aus einem Polynom der Temperatur bestimmt [166]

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{H}_2\text{O}} = & -0,23093 - 1,1239 \left(\frac{1000}{T} \right) + 9,4153 \left(\frac{1000}{T} \right)^2 - 2,9988 \left(\frac{1000}{T} \right)^3 \\ & + 0,51382 \left(\frac{1000}{T} \right)^4 - 1,8684e^{-05} \left(\frac{1000}{T} \right)^5 \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{CO}_2} = & 18,741 - 121,31 \left(\frac{1000}{T} \right) + 273,5 \left(\frac{1000}{T} \right)^2 - 194,05 \left(\frac{1000}{T} \right)^3 \\ & + 56,31 \left(\frac{1000}{T} \right)^4 - 5,8169 \left(\frac{1000}{T} \right)^5 \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\kappa_{\text{CO}} = \begin{cases} 4,7869 - 6,953e^{-02}T + 2,95775e^{-04}T^2 - 4,25732e^{-07}T^3 \\ + 2,02894e^{-10}T^4 & , \quad T \leq 750\text{K} \\ 10,09 - 1,183e^{-02}T + 4,7753e^{-06}T^2 - 5,87209e^{-10}T^3 \\ - 2,5334e^{-14}T^4 & , \quad T > 750\text{K} \end{cases} \quad (2.20)$$

$$\kappa_{\text{CH}_4} = 6,6334 - 3,5686e^{-03}T + 1,6682e^{-08}T^2 + 2,5611e^{-10}T^3 - 2,6558e^{-14}T^4 \quad . \quad (2.21)$$

Die Absorptionskoeffizienten haben die Einheit $[1/(\text{m} \cdot \text{atm})]$, die Temperatur ist in $[\text{K}]$ einzusetzen. Für die Spezies H_2O und CO_2 wurden die angegebenen Polynome experimentell durch Ju et al. [86] in guter Übereinstimmung bestätigt. Der Absorptionskoeffizient κ_S für Ruß stammt aus der Arbeit von Mauß [122]

$$\kappa_S = -3,750e^{05} + 1,735e^{03}T \quad (2.22)$$

mit der Einheit $[1/\text{m}]$.

Stoffwerte. Die thermodynamischen Daten einer reinen Spezies α werden über temperaturabhängige Polynome nach Gordon et al. [65] beschrieben

$$\frac{c_{p,\alpha} M_\alpha}{\Re} = a_{1,\alpha} + a_{2,\alpha}T + a_{3,\alpha}T^3 + a_{4,\alpha}T^4 + a_{5,\alpha}T^5 \quad (2.23)$$

$$\frac{h_\alpha M_\alpha}{\Re T} = a_{1,\alpha} + \frac{a_{2,\alpha}T}{2} + \frac{a_{3,\alpha}T^2}{3} + \frac{a_{4,\alpha}T^3}{4} + \frac{a_{5,\alpha}T^4}{5} + \frac{a_{6,\alpha}}{T} \quad (2.24)$$

$$\frac{s_\alpha M_\alpha}{\Re} = a_{1,\alpha} \ln(T) + a_{2,\alpha}T + \frac{a_{3,\alpha}T^2}{2} + \frac{a_{4,\alpha}T^3}{3} + \frac{a_{5,\alpha}T^4}{4} + a_{7,\alpha} \quad (2.25)$$

In den Gleichungen (2.24) und (2.25) sind bereits die Bildungsenthalpie bzw. -entropie enthalten. Aufgrund der Druckabhängigkeit der Entropie ist Gl. (2.25) nur für einen Standarddruck von $p_0 = 1,001325$ bar gültig. Zur möglichst exakten Erfassung der Temperaturabhängigkeit werden die Koeffizienten $a_{1,\alpha} - a_{7,\alpha}$ für einen Nieder- und einen Hochtemperaturbereich angegeben. Für die spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches gilt folgende Beziehungen

$$c_p = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} Y_\alpha c_{p,\alpha} \quad . \quad (2.26)$$

Die Berechnung der Transportkoeffizienten μ , λ und D_α erfolgt analog zu der Arbeit von Di Domenico [38]. Hierbei werden temperaturabhängige Polynome für die dynamische Viskosität μ_α , die Wärmeleitfähigkeit λ_α und die binären Diffusionskoeffizienten $D_{\alpha\beta}$ vorgegeben. Die Indizes beziehen sich auf die reine Spezies α bzw. auf ein Gemisch der Spezies α und β . Die dynamische Viskosität μ und die Wärmeleitfähigkeit λ des Gasgemisches werden anschließend nach Mathur et al. [121] aus den Werten der reinen Spezies berechnet. Der Diffusionskoeffizient D_α in Bezug auf das Gasgemisch wird aus den binären Diffusionskoeffizienten, den Speziesmassenanteilen und dem Druck bestimmt.

Chemischer Quellterm S_α . Eine allgemeine chemische Reaktion kann folgendermaßen ausgedrückt werden

$$\sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \nu'_\alpha \mathcal{C}_\alpha \rightleftharpoons \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \nu''_\alpha \mathcal{C}_\alpha \quad . \quad (2.27)$$

Darin bezeichnet das Symbol \mathcal{C}_α die Spezies α und ν'_α und ν''_α die Stöchiometrikoeffizienten der Edukte bzw. Produkte. Die Reaktionsrate R_r einer einzelnen Reaktion r berechnet sich zu

$$R_r = k_{f,r} \prod_{\beta=1}^{N_{sp}} [\mathcal{C}_\beta]^{\nu'_{\beta,r}} - k_{b,r} \prod_{\beta=1}^{N_{sp}} [\mathcal{C}_\beta]^{\nu''_{\beta,r}} \quad (2.28)$$

mit der Konzentration $[\mathcal{C}_\beta]$ der Spezies β und den Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{f,r}$ und $k_{b,r}$ der Hin- bzw. Rückreaktion. An einigen Reaktionen kann ein dritter, inerter Stoßpartner beteiligt sein. Dieser nimmt an der Reaktion selbst nicht teil, überträgt jedoch durch Stöße Energie an die reagierenden Spezies und leitet somit die Reaktion ein. Die Reaktionsgleichung (2.27) erweitert sich dadurch zu

$$\sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \nu'_\alpha \mathcal{C}_\alpha + [\mathcal{C}_{3rd}] \rightleftharpoons \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \nu''_\alpha \mathcal{C}_\alpha + [\mathcal{C}_{3rd}] \quad (2.29)$$

mit der Reaktionsrate

$$R_r = [\mathcal{C}_{3rd}]^{\nu_{3rd}} \left(k_{f,r} \prod_{\beta=1}^{N_{sp}} [\mathcal{C}_\beta]^{\nu'_{\beta,r}} - k_{b,r} \prod_{\beta=1}^{N_{sp}} [\mathcal{C}_\beta]^{\nu''_{\beta,r}} \right) \quad (2.30)$$

und der Konzentration des Stoßpartners

$$[\mathcal{C}_{3rd}] = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} t_\alpha [\mathcal{C}_\alpha] \quad . \quad (2.31)$$

Darin bezeichnet t_α die Stoßeffizienz der Spezies α , die als Stoßpartner an der Reaktion beteiligt ist. Sind Stoßpartner beteiligt, gilt $\nu_{3rd} = 1$, ansonsten $\nu_{3rd} = 0$.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten wird die verallgemeinerte Arrheniusfunktion verwendet

$$k = AT^b \exp\left(\frac{-E_A}{\Re T}\right) = AT^b \exp\left(\frac{-T_A}{T}\right) \quad . \quad (2.32)$$

Die Arrheniuskoeffizienten A , b und E_A bzw. T_A sind konstante Größen. Folglich ist die Arrheniusfunktion (2.32) nur von der Temperatur abhängig. In der Regel wird der Geschwindigkeitskoeffizient $k_{f,r}$ der Hinreaktion vorgegeben. Die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion erfolgt mit der konzentrationsbezogenen Gleichgewichtskonstanten

$$K_{C,r} = \frac{k_{f,r}}{k_{b,r}} = K_{p,r} \left(\frac{p_0}{\Re T} \right)^{\Delta\nu} \quad \text{mit} \quad \Delta\nu = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \quad . \quad (2.33)$$

In Gleichung (2.33) ist die auf Partialdrücke bezogene Gleichgewichtskonstante $K_{p,r}$ enthalten. Sie berechnet sich zu

$$K_{p,r} = \exp \left(- \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \left(\frac{h_{\alpha} M_{\alpha}}{\Re T} - \frac{s_{\alpha} M_{\alpha}}{\Re} \right) \right) \quad (2.34)$$

mit der Enthalpie h_{α} und der Entropie s_{α} nach Gl. (2.24) bzw. (2.25). Aus den Beziehungen (2.33) und (2.34) und unter Vorgabe von $k_{f,r}$ kann der Geschwindigkeitskoeffizient $k_{b,r}$ der Rückreaktion berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wird auf die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten $K_{C,r}$ zur Laufzeit der Simulation verzichtet. Stattdessen werden die Geschwindigkeitskoeffizienten aller Rückreaktionen vorab bestimmt und in Form der Arrheniusfunktion (2.32) gespeichert [12, 38]. Der chemische Quellterm S_{α} berechnet sich schließlich aus den Reaktionsraten aller Reaktionen, die zum Auf- und Abbau der Spezies α beitragen

$$S_{\alpha} = M_{\alpha} \sum_{r=1}^{N_r} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) R_r \quad . \quad (2.35)$$

2.2 Eigenschaften turbulenter Strömungen

In den meisten technischen Anwendungsfällen ist die Strömung turbulent. Die Merkmale solcher einer Strömung sind regelloses Verhalten sowie die Ausbildung instationärer, dreidimensionaler Wirbelstrukturen unterschiedlicher Längenskalen. Die Zustandsgrößen in einer turbulenten Strömung fluktuieren an einem festen Punkt über der Zeit. Die Reynoldszahl

$$Re = \frac{u l}{\nu} \quad (2.36)$$

charakterisiert dabei die Strömungsart. Darin bezeichnet l eine charakteristische Länge der Strömung. Die Reynoldszahl ist definiert als das Verhältnis zwischen Trägheits- und Zähigkeitskräften. Letztere vermögen Störungen zu dämpfen [52, 64]. Für kleine Reynoldszahlen haben die Zähigkeitskräfte einen großen Einfluss und unterbinden die Ausbreitung von Störungen, was zur Ausbildung einer geordneten laminaren Strömung führt. Bei hohen Reynoldszahlen dominieren hingegen die Trägheitskräfte. In diesem Fall werden Störungen weniger stark gedämpft und gegebenenfalls sogar angefacht. Dies führt schließlich zur Bildung makroskopischer Wirbelstrukturen. Die Energie, die für die Bildung und den Erhalt derartiger Wirbel notwendig ist, wird dem Strömungsfeld kontinuier-

lich entzogen. Aus Stabilitätsgründen zerfallen solche Wirbel zu immer kleineren Strukturen. Das kleinstmögliche Längenmaß bildet dabei die Kolmogorov-Längenskala [99], auf der die Wirbel schließlich durch das Einwirken der Zähigkeitskräfte dissipiert werden.

Die Erhaltungs- und Transportgleichungen (2.1) - (2.4) sind in der Lage, turbulente Strömungen korrekt wiederzugeben. Allerdings muss hierfür das untersuchte Problem räumlich und zeitlich entsprechend fein aufgelöst werden, um selbst die kleinsten Wirbelstrukturen zu erfassen. Der direkten numerischen Simulation (DNS) liegt dieses Prinzip zugrunde. Sie ist jedoch im Hinblick auf die Rechenzeit sehr aufwendig und daher für die Anwendung in technisch relevanten Systemen ungeeignet. Um einen realisierbaren Rechenaufwand zu erzielen, nutzt man die Tatsache, dass bei turbulenten Strömungen die Mittelwerte der fluktuierenden Zustandsgrößen von Interesse sind. Aus diesem Grund bietet es sich an, die Gleichungen (2.1) - (2.4) in gemittelter Form zu verwenden. Die Mittelung des Gleichungssystems und die Modellierung der dabei entstehenden ungeschlossenen Terme werden in den folgenden Abschnitte vorgestellt.

2.2.1 Mittelung der Erhaltungs- und Transportgleichungen

Zur Herleitung der gemittelten Form der Erhaltungs- und Transportgleichungen wird eine beliebige Zustandsgröße \mathcal{Z} in einen mittleren und einen fluktuierenden Anteil zerlegt

$$\mathcal{Z} = \bar{\mathcal{Z}} + \mathcal{Z}' \quad . \quad (2.37)$$

Der zeitliche Mittelwert $\bar{\mathcal{Z}}$ in Gleichung (2.37) wird über die Reynolds-Mittelung bestimmt

$$\bar{\mathcal{Z}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t \mathcal{Z} \, d\hat{t} \right] \quad , \quad (2.38)$$

die in der Regel bei inkompressiblen, nicht-reagierenden Strömungen konstanter Dichte eingesetzt wird. Bei inkompressiblen, reagierenden Strömungen hingegen sind die Dichteunterschiede enorm, weshalb in diesem Fall die Favre-Mittelung zweckmäßiger ist

$$\tilde{\mathcal{Z}} = \frac{\overline{\rho \mathcal{Z}}}{\bar{\rho}} \quad . \quad (2.39)$$

Analog zu Gl. (2.37) ergibt sich die Favre-Zerlegung zu

$$\mathcal{Z} = \tilde{\mathcal{Z}} + \mathcal{Z}'' \quad . \quad (2.40)$$

Ersetzt man im Gleichungssystem (2.1) - (2.4) die Zustandsgrößen durch Reynolds- oder Favre-Mittel und fluktuierenden Anteil, so erhält man nach anschließender zeitlichen Mittelung die Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (Reynolds-averaged Navier-Stokes/RANS) [51, 64].

Massenerhaltung

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i) = 0 \quad (2.41)$$

Impulserhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{u}_j) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j + \bar{\rho} \widetilde{u_i'' u_j''}) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{\tau}_{ij}}{\partial x_i} + \bar{\rho} g_j \quad (2.42)$$

Energieerhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{h}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{h} + \bar{\rho} \widetilde{u_i'' h''}) = -\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial x_i} + \bar{\rho} u_i g_i + \bar{S}_R \quad (2.43)$$

Speziestransport

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{Y}_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{Y}_\alpha + \bar{\rho} \widetilde{u_i'' Y_\alpha''}) = -\frac{\partial \bar{j}_{\alpha i}}{\partial x_i} + \bar{S}_\alpha, \quad \alpha = 1, \dots, N_{sp} - 1 \quad (2.44)$$

Die gemittelten Erhaltungs- und Transportgleichungen (2.41) - (2.44) enthalten unbekannte Terme, die höheren Momente. Sie resultieren aus der Nichtlinearität des Gleichungssystems und müssen modelliert werden. Dabei können die Terme $\bar{\tau}_{ij}$, \bar{q}_i und $\bar{j}_{\alpha i}$ aus den Gleichungen (2.8), (2.12) bzw. (2.10) unter Verwendung der mittleren Zustandsgrößen bestimmt werden [64]. Die Modellierung der Reynoldsspannungen $\bar{\rho} \widetilde{u_i'' u_j''}$, des Reynolds-Enthalpieflusses $\bar{\rho} \widetilde{u_i'' h''}$ und der Reynolds-Speziesflüsse $\bar{\rho} \widetilde{u_i'' Y_\alpha''}$ wird in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Die Modellierung des gemittelten Strahlungsterms \bar{S}_R und des gemittelten Quellterms \bar{S}_α folgt in Abschnitt 2.2.3.

2.2.2 Modellierung ungeschlossener Terme

In turbulenten Strömungen findet durch Schwankungsbewegungen eine Impulsübertragung quer zur mittleren Bewegung statt. Diese Übertragung wird von den Reynoldsspannungen $\bar{\rho} \widetilde{u_i'' u_j''}$ hervorgerufen und sorgt für eine gleichmäßigere Verteilung des Impulses über dem Strömungsquerschnitt. Dadurch wird die Strömung gegenüber einer möglichen Deformation robuster, d.h. sie setzt ihr einen scheinbar höheren Widerstand entgegen [170]. Zur Modellierung der Reynoldsspannungen wird der Boussinesq-Ansatz verwendet, der die turbulente Viskosität μ_t einführt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Wirbelviskositätsmodellen. In Analogie zum molekularen Spannungstensor τ_{ij} ergibt sich damit für die Reynoldsspannungen

$$\tau_{ij}^t = -\bar{\rho} \widetilde{u_i'' u_j''} = \mu_t \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} - \delta_{ij} \frac{2}{3} \frac{\partial \tilde{u}_k}{\partial x_k} \right) - \delta_{ij} \frac{2}{3} \bar{\rho} \tilde{k} \quad (2.45)$$

Der letzte Term in Gl. (2.45) gewährleistet die Definition der turbulenten kinetischen Energie aus der Spur des Reynoldsspannungstensors

$$k = \frac{1}{2} \frac{\overline{\rho u_i'' u_i''}}{\bar{\rho}} \quad (2.46)$$

In Anlehnung an die Gleichungen (2.13) und (2.10) werden der Reynolds-Enthalpiefluss $\bar{\rho} \widetilde{u_i'' h''}$ und die Reynolds-Speziesflüsse $\bar{\rho} \widetilde{u_i'' Y_\alpha''}$ mit einem Gradienten-Diffusions-Ansatz modelliert [64]

$$\bar{\rho} \widetilde{u_i'' h''} = -\frac{\mu_t}{Pr_t} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_i} \quad (2.47)$$

$$\widetilde{\bar{\rho} u_i'' Y_\alpha''} = - \frac{\mu_t}{S_{c_t}} \frac{\partial \tilde{Y}_\alpha}{\partial x_i} \quad (2.48)$$

mit der turbulenten Prandtl- und Schmidtzahl Pr_t bzw. S_{c_t} , die in der vorliegenden Arbeit jeweils auf den Wert 0,7 gesetzt werden. Die Gleichungen (2.45), (2.47) und (2.48) ermöglichen eine Modellierung der ungeschlossenen Terme des gemittelten Gleichungssystems (2.41) - (2.44), jedoch muss hierfür noch die turbulente Viskosität bekannt sein. Letztere kann aus den turbulenten Längen- und Zeitskalen bestimmt werden [64]. Die Vorhersage dieser Skalen stellt einen großen Forschungsschwerpunkt der Strömungsmechanik dar, die Turbulenzmodellierung. Die vorliegende Arbeit verwendet das Zwei-Gleichungs-Turbulenzmodell nach Jones und Launder [84]. Die turbulente Viskosität wird damit folgendermaßen berechnet

$$\mu_t = C_\mu \bar{\rho} \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\epsilon}} \quad \text{mit} \quad C_\mu = 0,09 \quad . \quad (2.49)$$

Darin bezeichnet C_μ eine empirisch bestimmte Modellkonstante, k die turbulente kinetische Energie aus Gl. (2.46) und ϵ die Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie. Zur Bestimmung der Turbulenzgrößen k und ϵ werden zwei Transportgleichungen genutzt

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{k}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{k}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_i} \right] + \tau_{ij}^t \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} - \bar{\rho} \tilde{\epsilon} \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{\epsilon}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{\epsilon}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \tilde{\epsilon}}{\partial x_i} \right] + C_{\epsilon 1} \frac{\tilde{\epsilon}}{\tilde{k}} \tau_{ij}^t \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} - C_{\epsilon 2} \bar{\rho} \frac{\tilde{\epsilon}^2}{\tilde{k}} \quad (2.51)$$

mit den Modellkonstanten

$$C_{\epsilon 1} = 1,44, \quad C_{\epsilon 2} = 1,92, \quad \sigma_k = 1 \quad \text{und} \quad \sigma_\epsilon = 1,3 \quad . \quad (2.52)$$

Die Transportgleichung (2.50) für die turbulente kinetische Energie kann unter Vernachlässigung höherer Momente aus der Impulserhaltung (2.2) hergeleitet werden [170], Gleichung (2.51) hingegen stammt aus empirischen Beobachtungen und Analogien zu Gl. (2.50) [81]. Beide Gleichungen erweitern das gemittelte Gleichungssystem und ermöglichen dank der Definition der turbulenten Viskosität (2.49) seine Schließung.

Der Parametersatz (2.52) wurde für planare zweidimensionale Strömungen hergeleitet [84]. Für rotationssymmetrische Strömungen können sich jedoch zusätzliche Wirbelstrukturen in Umfangsrichtung ausbilden, was zu einer höheren Dissipationsrate ϵ führt [146]. Dieses Phänomen kann durch eine Erhöhung der Modellkonstanten $C_{\epsilon 1}$ abgebildet werden [52, 138].

2.2.3 Assumed-PDF-Ansatz

In dem Gleichungssystem (2.41) - (2.44) sind der gemittelte Strahlungsterm \bar{S}_R sowie der gemittelte, chemische Quellterm \bar{S}_α enthalten. Aufgrund ihrer nicht-linearen Abhängigkeit von den Zustandsgrößen liegen beide Terme ungeschlossen vor und müssen modelliert werden. Die einfachste Form der Modellierung ist die Berechnung der Terme nach den Gleichungen (2.16) bzw. (2.35) unter Verwendung der gemittelten Zustandsvariablen. In solch einem Fall spricht man üblicherweise von

„laminarer Chemie“. Als Folge der Nicht-Linearität kann solch ein Vorgehen jedoch zu starken Modellierungsfehlern führen. Beide Terme zeigen eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Demzufolge haben turbulente Temperaturfluktuationen einen enormen Einfluss auf Strahlungsverluste bzw. chemische Prozesse. Im folgenden wird ein Verfahren vorgestellt, dass die Wechselwirkung zwischen Turbulenz und Strahlung bzw. Chemie in guter Näherung abbildet.

In der Verbrennung bedient man sich statistischer Methoden, um den Einfluss turbulenter Schwankungen auf Quellterme zu modellieren. Die Zustandsgrößen werden dabei als Zufallsvariablen betrachtet, deren statistische Information über Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (probability density function/PDF) beschrieben wird [64]. Die PDF P gibt dabei an, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Wert der Zufallsvariablen Z im Intervall $[\hat{Z} \leq Z \leq \hat{Z} + d\hat{Z}]$ liegt [64]

$$\text{Prob}(\hat{Z} \leq Z \leq \hat{Z} + d\hat{Z}) = P(\hat{Z}) d\hat{Z} \quad . \quad (2.53)$$

Die PDF muss die Normierungsbedingung erfüllen

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\hat{Z}) d\hat{Z} = 1 \quad . \quad (2.54)$$

Des Weiteren gilt für den Erwartungswert der Zufallsvariablen Z

$$\bar{Z} = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{Z} P(\hat{Z}) d\hat{Z} \quad (2.55)$$

und für ihre Varianz

$$\sigma_Z = \overline{Z'^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{Z} - \bar{Z})^2 P(\hat{Z}) d\hat{Z} \quad . \quad (2.56)$$

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von Schwankungen der Speziesmassenanteile auf den Strahlungsterm und den chemischen Quellterm vernachlässigt und nur der Einfluss von Temperaturschwankungen berücksichtigt. Unter dieser Annahme ergeben sich gemäß Gleichung (2.55) für die Mittelwerte beider Terme

$$\bar{S}_R = \int_{-\infty}^{\infty} S_R P(\hat{T}) d\hat{T} \quad (2.57)$$

$$\bar{S}_\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} S_\alpha P(\hat{T}) d\hat{T} \quad . \quad (2.58)$$

Die Herausforderung liegt nun in der Bestimmung der PDF P . Die wohl genaueste Methode in diesem Zusammenhang ist das Transport-PDF-Verfahren [147]. Hierbei wird eine Verbund-PDF in Abhängigkeit der Zustandsgrößen $h, Y_1, Y_2, \dots, Y_{N_{sp}-1}$ formuliert. Ihre Form ist durch stochastische Partikel im Volumenelement vorgegeben, womit die gesuchten Momente berechnet werden können. Die Änderung der Verbund-PDF wird durch eine Transportgleichung beschrieben. Derartige

Verfahren bieten den Vorteil, dass der Strahlungsterm und die chemischen Quellterme geschlossen auftreten und daher nicht modelliert werden müssen. Allerdings treten auch hier ungeschlossene Terme auf, wobei vor allem der Mischungsterm Probleme bereitet [52, 138]. Außerdem sind die notwendige Rechenzeit und der Speicherplatzbedarf sehr hoch, weshalb solche Verfahren kaum Anwendung bei technisch relevanten Problemen finden.

Eine effiziente Alternative stellen die assumed-PDF-Verfahren (aPDF) dar, bei denen die Form der PDF angenommen wird. Für die Temperatur-PDF $P(\hat{T})$ eignet sich hierfür die Gauß'sche Normalverteilung

$$P_G(\hat{T}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp \left[-\frac{(\hat{T} - T_G)^2}{2\sigma_G^2} \right] . \quad (2.59)$$

Die Gauß-Funktion ist für das Intervall $[-\infty, \infty]$ definiert. Da jedoch physikalische Grenzen für die Temperatur existieren, ist eine Beschränkung des Gültigkeitsbereichs erforderlich.

$$P(\hat{T}) = A_l \delta(\hat{T} - T_{\min}) + P_G \left(H(\hat{T} - T_{\min}) - H(\hat{T} - T_{\max}) \right) + A_r \delta(\hat{T} - T_{\max}) . \quad (2.60)$$

Gleichung (2.60) gibt eine abgeschnittene Gauß-Funktion an (s. Abbildung 2.1). Die untere bzw. obere Temperaturgrenze ist durch T_{\min} bzw. T_{\max} gegeben. Die Größe H bezeichnet die Heaviside-Funktion

$$H(x) = \begin{cases} 0 & , \quad x \leq 0 \\ 1 & , \quad x > 0 \end{cases} \quad (2.61)$$

und δ die Dirac'sche Delta-Funktion

$$\delta(x) = \frac{dH(x)}{dx} . \quad (2.62)$$

Die Konstanten A_l und A_r folgen aus der Normierungsbedingung (2.54) [64]

$$A_l = \int_{-\infty}^{T_{\min}} P_G(\hat{T}) d\hat{T} \quad (2.63)$$

$$A_r = \int_{T_{\max}}^{\infty} P_G(\hat{T}) d\hat{T} . \quad (2.64)$$

Die Temperatur-PDF (2.60) enthält die freien Parameter T_G und σ_G , die mit Hilfe der Definitionsgleichungen für das erste und zweite Moment (2.55) bzw. (2.56) bestimmt werden können

$$g_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{T} P(\hat{T}) d\hat{T} - \bar{T} = 0 \quad (2.65)$$

$$g_2 = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{T} - \bar{T})^2 P(\hat{T}) d\hat{T} - \sigma_T^2 = 0 . \quad (2.66)$$

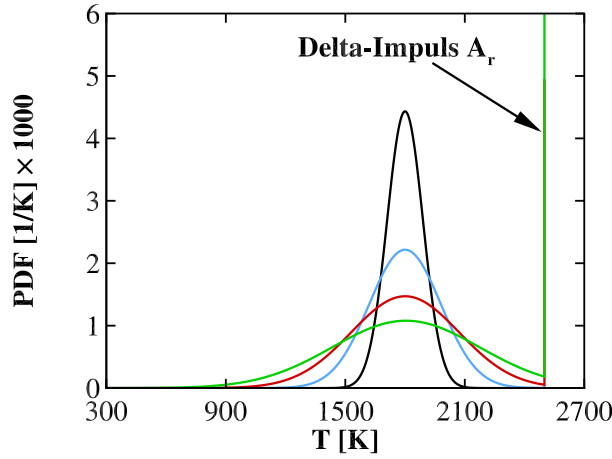


Abbildung 2.1: Temperatur-PDF für $\bar{T} = 1800$ K, $T_{\min} = 300$ K und $T_{\max} = 2500$ K. $I_T = 0,05$ (schwarz), $I_T = 0,1$ (blau), $I_T = 0,15$ (rot), $I_T = 0,2$ (grün).

Unter der Voraussetzung, dass \bar{T} und σ_T bekannt sind, liefern (2.65) und (2.66) zwei Bestimmungsgleichungen für die Unbekannten T_G und σ_G . Da eine analytische Lösung dieses Gleichungssystems nicht möglich ist, wird ein iteratives Newton-Verfahren

$$\begin{pmatrix} T_G \\ \sigma_G \end{pmatrix}^{n+1} = \begin{pmatrix} T_G \\ \sigma_G \end{pmatrix}^n - \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial g_1}{\partial T_G} \right|^n & \left. \frac{\partial g_1}{\partial \sigma_G} \right|^n \\ \left. \frac{\partial g_2}{\partial T_G} \right|^n & \left. \frac{\partial g_2}{\partial \sigma_G} \right|^n \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \end{pmatrix}^n \quad (2.67)$$

eingesetzt. Als Startwerte werden hierfür $T_G^0 = \bar{T}$ und $\sigma_G^0 = \sigma_T$ verwendet. Die Temperaturvarianz wird dabei über eine zusätzliche Transportgleichung bereit gestellt

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \sigma_T) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \sigma_T) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\frac{\mu}{\lambda} + \frac{\mu_t}{Pr_t} \right) \frac{\partial \sigma_T}{\partial x_i} \right] + 2 \frac{\mu_t}{Pr_t} \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)^2 - C_{\sigma_T} \bar{\rho} \frac{\sigma_T}{\tau_t} \quad (2.68)$$

mit dem turbulenten Zeitmaß $\tau_t = k/\epsilon$ und der Modellkonstanten $C_{\sigma_T} = 2$ [38]. Die iterative Bestimmung der PDF-Konstanten nach Gl. (2.67) und die anschließende Berechnung der ungeschlossenen Terme ist recht aufwendig. Es bietet sich daher an, die für die Mittelungen (2.57) und (2.58) notwendigen Größen bereits vor der eigentlichen Simulation zu ermitteln und diese in tabellierter Form zu speichern. Die Tabelle wird dabei von der mittleren Temperatur \bar{T} und der Intensität turbulenter Temperaturfluktuationen

$$I_T = \frac{\sqrt{\sigma_T}}{\bar{T}} \quad (2.69)$$

aufgespannt. Dieses Vorgehen benötigt zwar mehr Arbeitsspeicher, ist jedoch effizienter als die direkte Bestimmung der PDF und anschließende Mittelung der Quellterme. Die Temperatur-PDF ist für verschiedene Intensitäten I_T in Abbildung 2.1 dargestellt. Hierfür wird eine mittlere Temperatur von $\bar{T} = 1800$ K sowie Temperaturgrenzen von $T_{\min} = 300$ K und $T_{\max} = 2500$ K genutzt.

Mittlung des Strahlungsterms

Da Einflüsse turbulenter Schwankungen der Speziesmassenanteile vernachlässigt werden, ist die

Mittelung nur für die temperaturabhängigen Anteile des Strahlungsterms S_R vorzunehmen. Aus den Beziehungen (2.16) und (2.17) folgt für den gemittelten Strahlungsterm

$$\bar{S}_R = \sum_{\alpha=1}^{N_{sp}} \bar{S}_{R,\alpha} + \bar{S}_{R,S} \quad . \quad (2.70)$$

Darin bezeichnet $\bar{S}_{R,\alpha}$ den gemittelten Strahlungsanteil, der von der Spezies α ausgeht, und $\bar{S}_{R,S}$ den gemittelten Anteil der Rußstrahlung. Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, tragen nur die Spezies H_2O , CO_2 , CO und CH_4 zur Strahlung seitens der Gasphase bei. Aus der Mittelung dieser Anteile erhält man

$$\begin{aligned} \bar{S}_{R,\alpha} &= \overline{-4\sigma p_\alpha \kappa_\alpha (T^4 - T_\infty^4)} \\ &\approx \overline{-4\sigma p_\alpha \kappa_\alpha (T^4 - T_\infty^4)} \quad . \end{aligned} \quad (2.71)$$

Die Mittelung und Tabellierung beschränkt sich dabei nur auf den temperaturabhängigen Teil

$$\overline{\kappa_\alpha (T^4 - T_\infty^4)} = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa_\alpha(\hat{T}) (\hat{T}^4 - T_\infty^4) P(\hat{T}) d\hat{T} \quad . \quad (2.72)$$

Der Rußstrahlungsanteil enthält als weitere dichte- und damit temperaturabhängige Größe den Rußvolumenbruch f_V (s. Kapitel 3). Die Mittelung führt zu

$$\begin{aligned} \bar{S}_{R,S} &= \overline{-4\sigma f_V \kappa_S (T^4 - T_\infty^4)} \\ &= \overline{-4\sigma \frac{\rho Y_S}{\rho_S} \kappa_S (T^4 - T_\infty^4)} \\ &= \overline{-4\sigma \frac{\tilde{Y}_S}{\rho_S} \frac{p}{\Re \sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \frac{Y_\beta}{M_\beta}} \frac{\kappa_S}{T} (T^4 - T_\infty^4)} \\ &= \overline{-4\sigma \frac{\tilde{Y}_S}{\rho_S} \tilde{\rho} \tilde{T} \frac{\kappa_S}{T} (T^4 - T_\infty^4)} \\ &= \overline{-4\sigma \tilde{f}_V \tilde{T} \frac{\kappa_S}{T} (T^4 - T_\infty^4)} \quad . \end{aligned} \quad (2.73)$$

Auch in diesem Fall wird nur der temperaturabhängige Anteil gemittelt und tabelliert

$$\tilde{T} \overline{\frac{\kappa_S}{T} (T^4 - T_\infty^4)} = \tilde{T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\kappa_S(\hat{T})}{\hat{T}} (\hat{T}^4 - T_\infty^4) P(\hat{T}) d\hat{T} \quad . \quad (2.74)$$

Mittelung der chemischen Quellterme

In Analogie zum Strahlungsterm werden auch bei den chemischen Quelltermen S_α nur die Mittelwerte der temperaturabhängigen Anteile bestimmt und gespeichert. Die stärkste Abhängigkeit von der Temperatur zeigt dabei der Geschwindigkeitskoeffizient k_f , aber auch die Spezieskonzentrationen hängen von der Dichte und damit von der Temperatur ab. Die Mittelung des Quellterms für eine

einzelne, irreversible Reaktion r kann folgendermaßen hergeleitet werden

$$\begin{aligned}
 \bar{S}_{\alpha,r} &= M_{\alpha} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) k_{f,r} \overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}} [C_{\beta}]^{\nu'_{\beta,r}}} \\
 &= M_{\alpha} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) k_{f,r} \overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}} \left(\rho^{\nu'_{\beta,r}} \left(\frac{Y_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu'_{\beta,r}} \right)} \\
 &= M_{\alpha} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \overline{\rho^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}}} k_{f,r} \overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}} \left(\frac{\tilde{Y}_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu'_{\beta,r}}} \\
 &= M_{\alpha} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \left(\frac{p}{\Re \sum_{\gamma=1}^{N_{sp}} \frac{Y_{\gamma}}{M_{\gamma}}} \right)^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}} \frac{k_{f,r}}{T^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}}} \overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}} \left(\frac{\tilde{Y}_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu'_{\beta,r}}} \quad (2.75) \\
 &= M_{\alpha} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) (\bar{\rho} \tilde{T})^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}} \frac{k_{f,r}}{T^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}}} \overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}} \left(\frac{\tilde{Y}_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu'_{\beta,r}}} \\
 &= M_{\alpha} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \tilde{T}^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}} \frac{k_{f,r}}{T^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}}} \bar{\rho}^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}} \overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}} \left(\frac{\tilde{Y}_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu'_{\beta,r}}} \\
 &= M_{\alpha} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \underbrace{\tilde{T}^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}} \frac{k_{f,r}}{T^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}}}}_{k_{f,r}^{\text{PDF}}} \overline{\prod_{\beta=1}^{N_{sp}} [\tilde{C}_{\beta}]^{\nu'_{\beta,r}}} .
 \end{aligned}$$

Die gemittelten Zustandsgrößen in Gl. (2.75) sind aus den in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Beziehungen bekannt, die Mittelung und Tabellierung ist dadurch nur noch für die Größe $k_{f,r}^{\text{PDF}}$ erforderlich

$$k_{f,r}^{\text{PDF}} = \tilde{T}^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}} \frac{k_{f,r}}{T^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}}} = \tilde{T}^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k_{f,r}(\hat{T})}{\hat{T}^{\sum_{\beta=1}^{N_{sp}} \nu'_{\beta,r}}} P(\hat{T}) d\hat{T} \quad (2.76)$$

2.3 Numerische Methoden

Alle Simulationen der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Rolls-Royce firmeneigenen CFD-Löser PRECISE-UNS [6] durchgeführt. Hierbei handelt es sich um einen unstrukturierten, druckbasierten Strömungslöser, der mehrere Verbrennungs- und Turbulenzmodelle enthält. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist er um einen detaillierten Chemielöser erweitert worden, der die Interaktion zwischen Turbulenz und Chemie mit einem aPDF-Ansatz für Temperaturfluktuationen abbildet. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über das numerische Vorgehen in PRECISE-UNS gegeben. Insbesondere soll gezeigt werden, welche Operationen für den Lösungsalgorithmus notwendig sind und wie eine einzelnen Iteration vom Zeitpunkt n zum Zeitpunkt $n + 1$ abläuft.

2.3.1 Bestimmung des Druck- und Geschwindigkeitsfeldes

PRECISE-UNS kommt hauptsächlich bei der Simulation reagierender Strömungen in Brennkammern von Flugtriebwerken zum Einsatz. Diese Strömungen verhalten sich inkompressibel, d.h. die auftretenden Machzahlen sind niedrig. Unter solchen Bedingungen verhält sich das Gleichungssystem (2.1) - (2.4) mathematisch steif, was in der Regel zu Konvergenzproblemen in der numerischen Lösung führt [64]. Um dieses Problem zu umgehen, wird in der vorliegenden Arbeit das druckbasierte SIMPLE-Verfahren (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) eingesetzt [140, 141]. Das SIMPLE-Verfahren ersetzt die Massenerhaltung im Gleichungssystem (2.1) - (2.4) durch eine Druck-Korrekturgleichung. Letztere wird aus der Massen- und Impulserhaltung abgeleitet und ist in diskretisierter Form in [140, 141] angegeben. Folglich wird anstelle der Dichte ρ nun der Druck p bzw. die Druckkorrektur p' aus einer Transportgleichung bestimmt.

Das SIMPLE-Verfahren ist schematisch in Abbildung 2.2 skizziert. Zunächst wird ein vorläufiges Druck- und Geschwindigkeitsfeld p^* bzw. u_i^* definiert. Damit wird anschließend die Impulserhaltung (2.2) gelöst und die Geschwindigkeitskomponenten u_i^* aktualisiert. Dieses Geschwindigkeitsfeld verletzt jedoch gegebenenfalls die Massenerhaltung. Im nächsten Schritt löst man daher mit p^* und u_i^* die Druck-Korrekturgleichung und erhält p' , womit nun sowohl der Druck p^* als auch das Geschwindigkeitsfeld u_i^* korrigiert werden. Erfüllt das Geschwindigkeitsfeld u_i^* die Massen- und Impulserhaltung im Rahmen einer vorgegebenen Toleranz, ist die Iteration abgeschlossen, ansonsten wird das Vorgehen wiederholt.

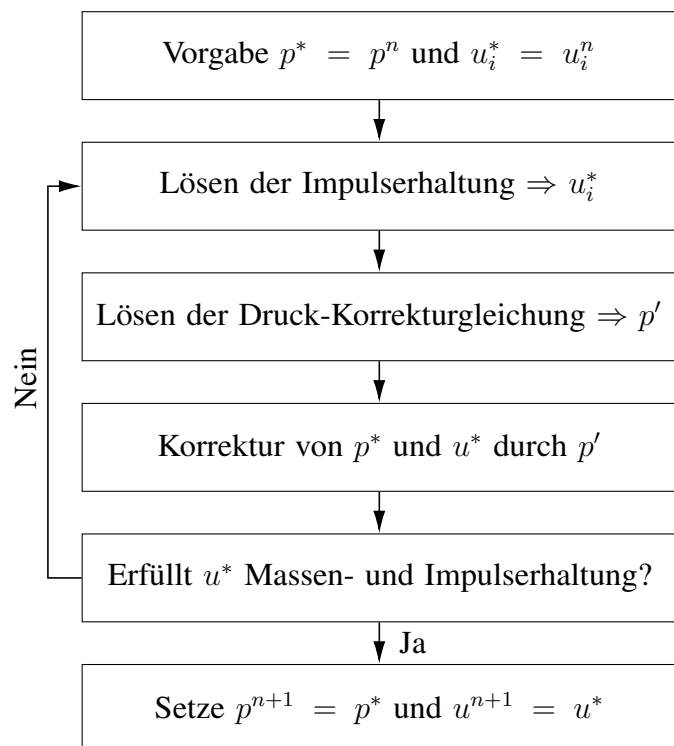


Abbildung 2.2: SIMPLE-Verfahren

2.3.2 Transport-Chemie Kopplung

Ist das Geschwindigkeitsfeld bekannt, können alle weiteren skalaren Größen, wie zum Beispiel die Enthalpie h oder die Speziesmassenanteile Y_α , auf Basis des berechneten Geschwindigkeitsfeldes transportiert werden. Der Transport der jeweiligen Skalare erfolgt dabei sequentiell. Hierin liegt die Problematik im Hinblick auf die Chemie. Bei chemischen Reaktionen führt der Abbau einer Spezies α stets zur Produktion einer Spezies β . Dies wird bei einer sequentiellen Behandlung der Spezies unter Verwendung eines impliziten Lösungsverfahrens nicht berücksichtigt. Folglich ist ein gekoppeltes Verfahren erforderlich.

Um eine Kopplung zu ermöglichen und gleichzeitig die Struktur des Codes zu erhalten, kommt ein lokales Zeitschrittverfahren gemäß Abbildung 2.3 zum Einsatz. Hierbei wird zunächst das Druck- und Geschwindigkeitsfeld nach dem SIMPLE-Verfahren bestimmt. Bei turbulenten Strömungen

folgt die Berechnung der turbulenten kinetischen Energie k und ihrer Dissipationsrate ϵ nach Gl. (2.50) bzw. (2.51). Anschließend berechnet man die Enthalpie h nach Gl. (2.43). Im nächsten Schritt wird die Chemie lokal in jeder Zelle unabhängig von den Transportgrößen betrachtet. Die Spezies werden dabei gekoppelt behandelt. Dieses Vorgehen entspricht dem folgenden null-dimensionalen Problem

$$\frac{\partial \mathbf{Y}^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} Y_1^* \\ Y_2^* \\ \vdots \\ Y_{N_{sp}-1}^* \end{pmatrix} = \frac{\mathbf{S}}{\rho} = \frac{1}{\rho} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \vdots \\ S_{N_{sp}-1} \end{pmatrix} . \quad (2.77)$$

Die Berechnungsvorschrift der chemischen Quellterme S_α ist durch Gl. (2.35) gegeben. Das Differentialgleichungssystem (2.77) wird über den Zeitschritt Δt integriert, der sich aus den lokalen Konvektions- und Diffusionsgrößen berechnet [51]

$$\Delta t_{conv} = \min \left(\left| \frac{\Delta x_1}{u_1} \right|, \left| \frac{\Delta x_2}{u_2} \right|, \left| \frac{\Delta x_3}{u_3} \right| \right) \quad (2.78)$$

$$\Delta t_{diff} = \frac{\rho}{\mathcal{D}} \left(\frac{1}{\Delta x_1^2} + \frac{1}{\Delta x_2^2} + \frac{1}{\Delta x_3^2} \right)^{-1} \quad \text{mit} \quad (2.79)$$

$$\mathcal{D} = \max \left(\frac{\lambda}{c_p}, \rho D_1, \rho D_2, \dots, \rho D_{N_{sp}-1} \right) + \max \left(\frac{\mu_t}{Pr_t}, \frac{\mu_t}{Sc_t} \right)$$

$$\Delta t = \text{CFL} \left(\frac{1}{\Delta t_{conv}} + \frac{1}{\Delta t_{diff}} \right)^{-1} . \quad (2.80)$$

Darin bezeichnet CFL die Courant-Friedrich-Lewy-Zahl. Sie nimmt in der vorliegenden Arbeit stets den Wert $\text{CFL} = 1$ an. Das Gleichungssystem (2.77) wird unter isobar, adiabaten Bedingungen für alle Spezies gekoppelt gelöst. Die Lösung ermöglicht eine vorläufige, lokale Vorhersage der Speziesmassenanteile $Y_1^*, Y_2^*, \dots, Y_{N_{sp}-1}^*$, die zur Approximation des chemischen Quellterms dienen

$$S_\alpha^* = \rho \frac{Y_\alpha^* - Y_\alpha}{\Delta t} . \quad (2.81)$$

Wird S_α in den Speziestransportgleichungen (2.4) durch S_α^* ersetzt, können die Massenanteile Y_α zum nächsten Iterationsschritt $n+1$ durch sequentielle Lösung dieser Gleichungen bestimmt werden. Bei turbulenten Strömungen und unter Verwendung des aPDF-Ansatzes erfolgt anschließend noch die Berechnung der Temperaturvarianz σ_T nach Gl. (2.68). Abschließend werden alle weiteren Zustandsvariablen und die Stoffwerte gemäß den Beziehungen aus Abschnitt 2.1 aktualisiert.

2.3.3 Detaillierter Chemielöser

Ein wesentlicher Bestandteil der Kopplung zwischen Transport und Chemie ist der Chemielöser. Chemische Vorgänge spielen sich auf unterschiedlichen Zeitskalen ab, die zum einen deutlich unter den Zeitskalen des Transports liegen und sich zum anderen untereinander in mehreren Größenordnungen unterscheiden können. Letzteres führt zu steifen Gleichungssystemen, zu deren Lösung Verfahren notwendig sind, die sehr hohe Ansprüche im Hinblick auf die Stabilität erfüllen müssen.

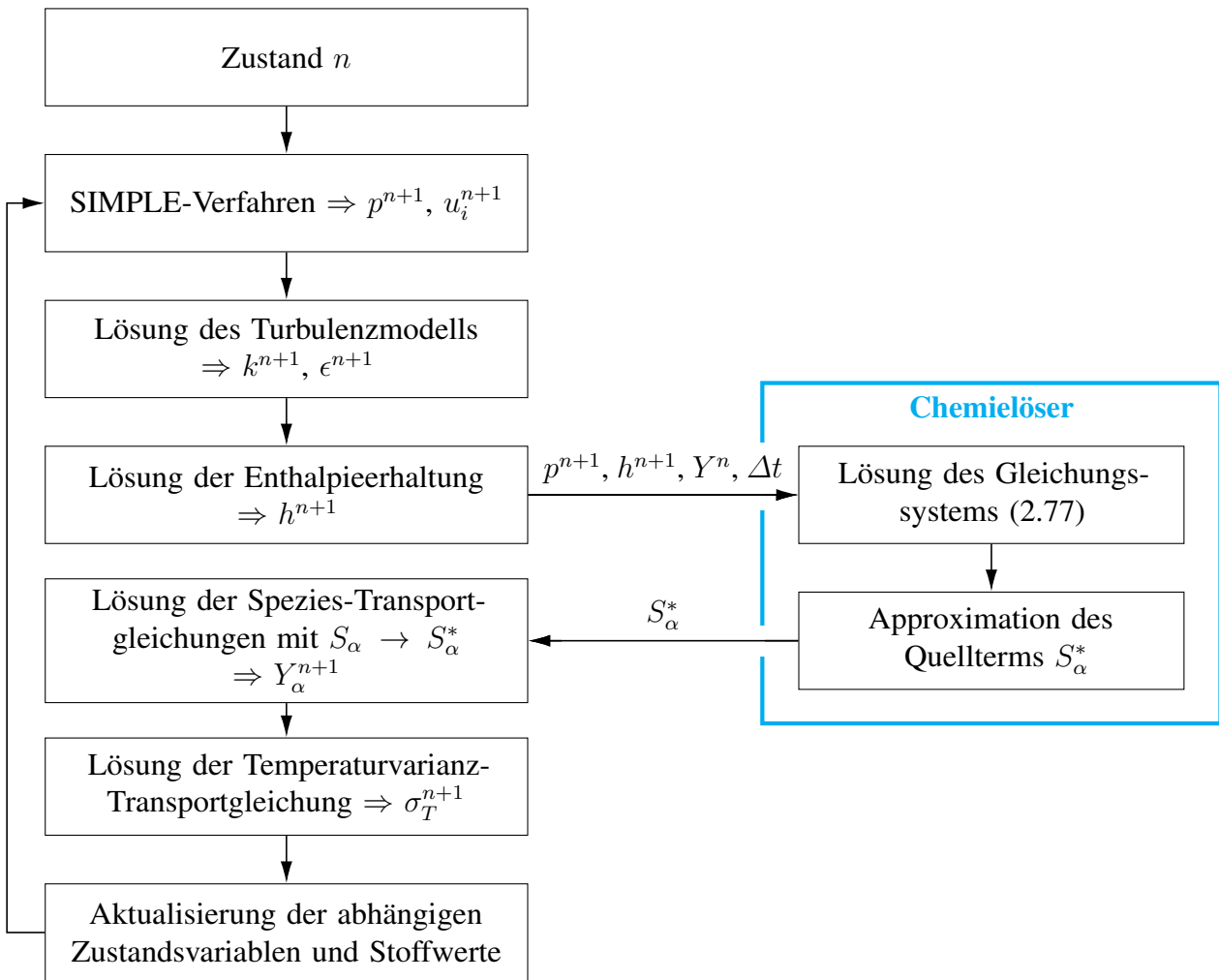


Abbildung 2.3: Iteration des lokalen Zeitschrittverfahrens

In der Verbrennung bedeutet dies, dass ein numerisches Verfahren das Kriterium der A-Stabilität nach Dahlquist [36] erfüllen sollte. Dieses Kriterium ist insbesondere dann wichtig, wenn die Eigenwerte der Jacobi-Matrix des chemischen Quellterms ausschließlich einen negativen Realteil haben. In solch einem Fall, stellt die A-Stabilität sicher, dass ein beliebiger Integrationszeitschritt gewählt werden kann, ohne dass die Lösung zu Instabilitäten neigt. Genauer gesagt, werden unter diesen Umständen numerische Fehler gedämpft und mögliche Oszillationen der Lösung unterbunden. Bei Verbrennungsproblemen treten in den meisten Fällen Eigenwerte mit negativem Realteil auf (insbesondere wenn sich das System dem chemischen Gleichgewicht nähert), daher sind A-stabile Verfahren vorteilhaft. Bei Auftreten von Eigenwerten mit positivem Realteil (z.B. bei Zündvorgängen), muss der Integrationszeitschritt derart korrigiert werden, dass die Lösung in den stabilen Bereich des Verfahrens fällt.

Um den oben beschriebenen Stabilitätsansprüchen gerecht zu werden, wird in der vorliegenden Arbeit das implizite, A-stabile Backward-Differentiation-Formula (BDF) Verfahren mit einer zeitlichen Fehlerordnung von $f = 2$ nach Gear [61] verwendet. Dabei handelt es sich um ein lineares Mehrschrittverfahren mit hervorragenden Stabilitätseigenschaften. Leider sind solche Verfahren, sofern sie A-Stabilität aufweisen, auf eine Fehlerordnung von höchstens $f = 2$ beschränkt [36, 37].

Das Problem (2.77) kann damit folgendermaßen iterativ gelöst werden

$$\begin{aligned}
 \frac{\mathbf{Y}^{*,n+1} - \mathbf{Y}^{*,n}}{\Delta\tau^{n+1}} &= \frac{r_\tau^2}{2r_\tau + 1} \frac{\mathbf{Y}^{*,n}}{\Delta\tau^{n+1}} - \frac{r_\tau^2}{2r_\tau + 1} \frac{\mathbf{Y}^{*,n-1}}{\Delta\tau^{n+1}} + \frac{r_\tau + 1}{2r_\tau + 1} \left. \frac{\mathbf{S}}{\rho} \right|^{n+1} \\
 &= \frac{r_\tau^2}{2r_\tau + 1} \frac{\mathbf{Y}^{*,n}}{\Delta\tau^{n+1}} - \frac{r_\tau^2}{2r_\tau + 1} \frac{\mathbf{Y}^{*,n-1}}{\Delta\tau^{n+1}} \\
 &\quad + \frac{r_\tau + 1}{2r_\tau + 1} \left[\left. \frac{\mathbf{S}}{\rho} \right|^n + \left. \frac{\partial(\mathbf{S}/\rho)}{\partial\mathbf{Y}} \right|^n (\mathbf{Y}^{*,n+1} - \mathbf{Y}^{*,n}) \right] \\
 &\quad + \mathcal{O}(\Delta\tau^{n+1^2})
 \end{aligned} \tag{2.82}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \left(\frac{1}{\Delta\tau^{n+1}} \mathbf{I} - \frac{r_\tau + 1}{2r_\tau + 1} \left. \frac{\partial(\mathbf{S}/\rho)}{\partial\mathbf{Y}} \right|^n \right) (\mathbf{Y}^{*,n+1} - \mathbf{Y}^{*,n}) \\
 = \frac{r_\tau^2}{2r_\tau + 1} \frac{\mathbf{Y}^{*,n}}{\Delta\tau^{n+1}} - \frac{r_\tau^2}{2r_\tau + 1} \frac{\mathbf{Y}^{*,n-1}}{\Delta\tau^{n+1}} + \frac{r_\tau + 1}{2r_\tau + 1} \left. \frac{\mathbf{S}}{\rho} \right|^n
 \end{aligned} \tag{2.83}$$

mit

$$\Delta\tau^{n+1} = t^{n+1} - t^n, \quad \Delta\tau^n = t^n - t^{n-1} \quad \text{und} \quad r_\tau = \frac{\Delta\tau^{n+1}}{\Delta\tau^n} . \tag{2.84}$$

Die Größe $\left. \frac{\partial(\mathbf{S}/\rho)}{\partial\mathbf{Y}} \right|^n$ bezeichnet die Quellterm-Jacobi-Matrix zum Zeitpunkt n . Der Zeitschritt, mit dem die Integration vom Zeitpunkt n zum Zeitpunkt $n + 1$ durchgeführt wird, ist durch $\Delta\tau^{n+1}$ gegeben. Die gesamte Integrationszeit berechnet sich zu

$$\Delta t = \sum_{i=0}^{it_{\text{chem}}} \Delta\tau^{i+1} = \sum_{i=0}^{it_{\text{chem}}} (t^{i+1} - t^i) . \tag{2.85}$$

Darin bezeichnet it_{chem} die Anzahl der Iterationen, die der Chemielöser für die Integration des gesamten Zeitschritts Δt nach Gl. (2.80) benötigt. Da die Berechnungsvorschrift (2.83) erst für Iterationen mit $n > 0$ anwendbar wird, ist für die erste Iteration ($n = 0$) ein Einschrittverfahren notwendig. Hierfür eignet sich das Crank-Nicolson-Verfahren mit einer Fehlerordnung von $f = 2$

$$\begin{aligned}
 \frac{\mathbf{Y}^{*,n+1} - \mathbf{Y}^{*,n}}{\Delta\tau^{n+1}} &= \frac{1}{2} \left. \frac{\mathbf{S}}{\rho} \right|^n + \frac{1}{2} \left. \frac{\mathbf{S}}{\rho} \right|^{n+1} \\
 &= \frac{1}{2} \left. \frac{\mathbf{S}}{\rho} \right|^n + \frac{1}{2} \left[\left. \frac{\mathbf{S}}{\rho} \right|^n + \left. \frac{\partial(\mathbf{S}/\rho)}{\partial\mathbf{Y}} \right|^n (\mathbf{Y}^{*,n+1} - \mathbf{Y}^{*,n}) \right] \\
 &\quad + \mathcal{O}(\Delta\tau^{n+1^2})
 \end{aligned} \tag{2.86}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{\Delta\tau^{n+1}} \mathbf{I} - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial(\mathbf{S}/\rho)}{\partial\mathbf{Y}} \right|^n \right) (\mathbf{Y}^{*,n+1} - \mathbf{Y}^{*,n}) = \left. \frac{\mathbf{S}}{\rho} \right|^n . \tag{2.87}$$

Der Hauptteil der Rechenzeit je Iteration wird für die Lösung der Chemie benötigt. Daraus folgt die Forderung nach einem effizienten und schnellen Chemielöser, d.h. die Anzahl der Iterationen it_{chem} in Gl. (2.85) soll klein gehalten und demzufolge der Zeitschritt $\Delta\tau^{i+1}$ je Iteration möglichst groß

gewählt werden. Aus diesem Grund kommt für die Bestimmung des Zeitschritts ein Algorithmus mit automatischer Zeitschrittsteuerung zum Einsatz [103]. Hierbei wird der verwendete Zeitschritt an das zu lösende Gleichungssystem (2.77) angepasst und nach Möglichkeit besonders groß gewählt. Der Algorithmus ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Zunächst wird ausgehend vom Zustand n eine Lösung Y_1^* gemäß der Gleichung (2.83) (bzw. (2.87)) mit dem Zeitschritt $\Delta\tau^{n+1}$ berechnet. Anschließend wird die Berechnung mit dem Zeitschritt $\Delta\tau^{n+1}/m_\tau$ wiederholt und man erhält die Lösung Y_2^* . Die Größe m_τ nimmt dabei einen ganzzahligen Wert mit $m_\tau \geq 2$ an. In der vorliegenden Arbeit wird stets ein Wert von $m_\tau = 2$ verwendet. Beide Lösungen dienen der Fehlerabschätzung

$$\epsilon_{\tau,\alpha} = |Y_{2,\alpha}^* - Y_{1,\alpha}^*| \quad (2.88)$$

$$\epsilon_\tau = \max(\epsilon_{\tau,1}, \epsilon_{\tau,2}, \dots) \quad , \quad (2.89)$$

womit schließlich die Abschätzung des notwendigen Zeitschritts erfolgt

$$\Delta\tau_{\text{est}}^{n+1} = \left[(m_\tau^f - 1) \frac{\text{tol}}{\epsilon_\tau} \right]^{\frac{1}{f}} \Delta\tau^{n+1} \quad . \quad (2.90)$$

Darin bezeichnet f die Fehlerordnung des verwendeten Verfahrens und tol die Fehlertoleranz, die in der vorliegenden Arbeit auf einen Wert von $1e^{-05}$ gesetzt wurde. Ein Vergleich mit dem abgeschätzten Zeitschritt $\Delta\tau_{\text{est}}^{n+1}$ zeigt, ob der verwendete Zeitschritt ausreichend klein für die Iteration ist. Trifft dies zu, wird die Zeitspanne um $\Delta\tau^{n+1}$ erhöht und die Lösung $Y^{*,n+1}$ über die Richardson-Extrapolation aus den Zwischenergebnissen Y_1^* und Y_2^* berechnet

$$Y^{*,n+1} = \frac{m_\tau^f Y_2^* - Y_1^*}{m_\tau^f - 1} \quad . \quad (2.91)$$

In der nächsten Iteration ersetzt man $\Delta\tau^{n+1}$ durch den in diesem Fall größeren Zeitschritt $\Delta\tau_{\text{est}}^{n+1}$. Zeigt der Vergleich jedoch, dass der verwendete Zeitschritt zu groß ausfällt, muss die Iteration mit dem kleineren Zeitschritt $\Delta\tau_{\text{est}}^{n+1}$ wiederholt werden.

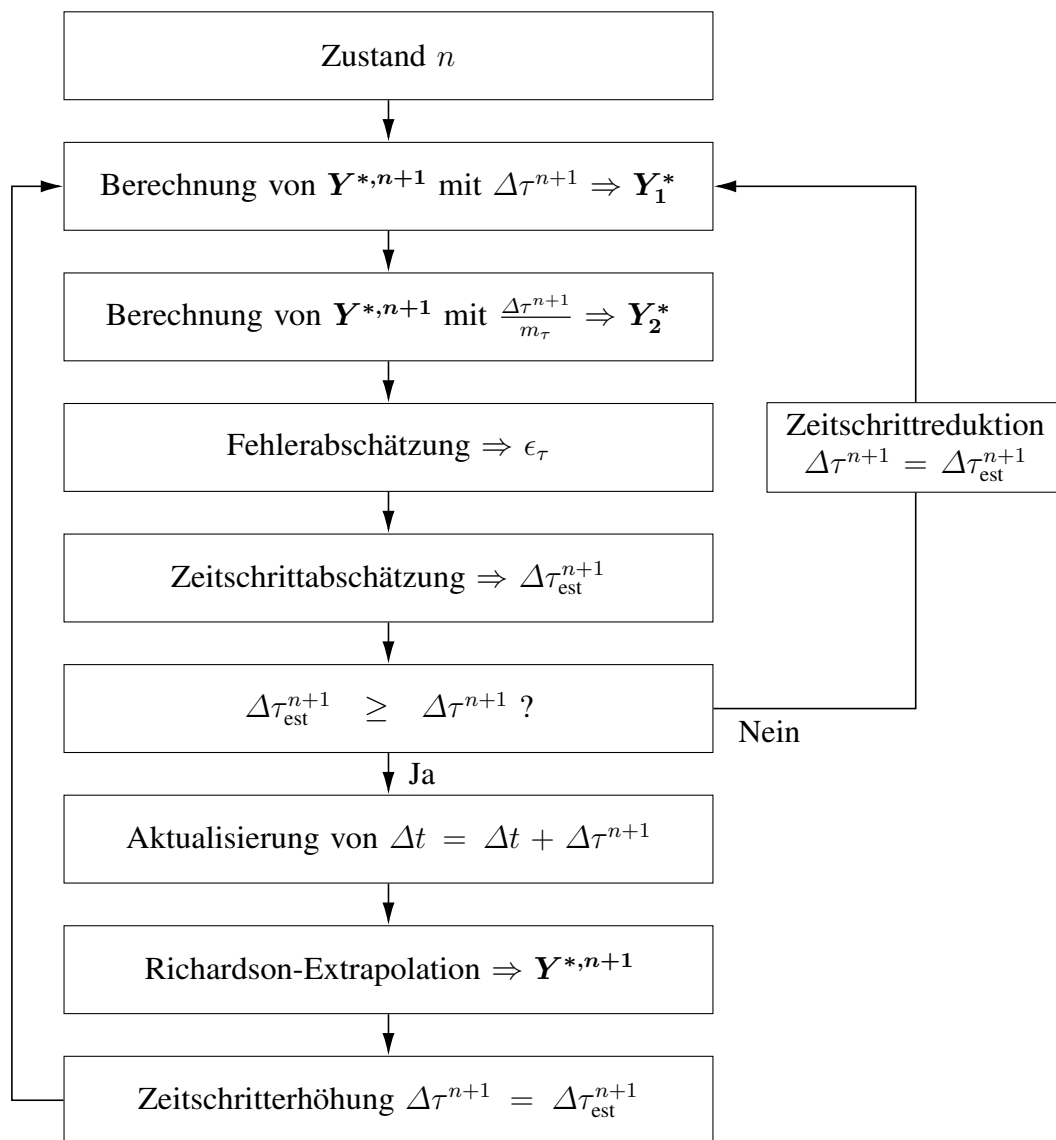


Abbildung 2.4: Verfahren mit automatischer Steuerung des Zeitschritts

3 Ruß

3.1 Allgemeine Beschreibung der Rußbildung

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Forschungsaktivitäten unternommen, die einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Rußbildung geleistet haben [20–22, 55, 59, 122, 123]. Aufgrund ihrer Komplexität gibt die Bildung von Ruß dennoch einige Rätsel auf und ist noch nicht vollständig verstanden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch die einzelnen Teilprozesse, die unter allgemeiner Akzeptanz eine wichtige Rolle bei der Rußbildung spielen.

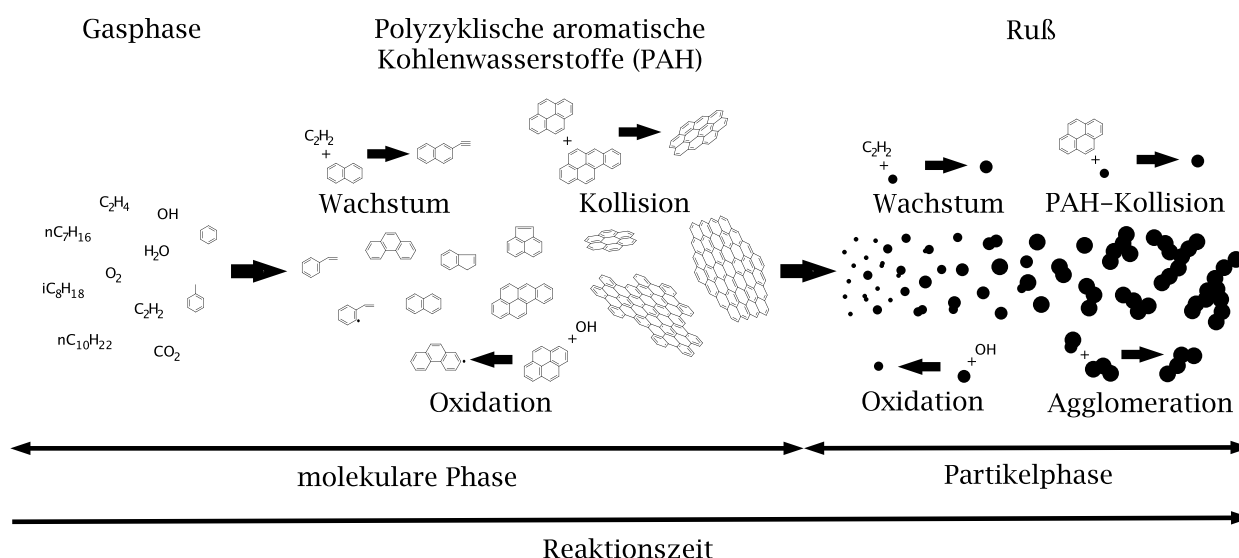


Abbildung 3.1: Bildungsschema Ruß

Ruß entsteht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. In brennstoffreichen (fetten) Gebieten, in denen es an Oxidator mangelt, werden Kohlenwasserstoffe nur unvollständig verbrannt. Diese unverbrannten Kohlenwasserstoffe streben einen chemisch stabilen Zustand an und reagieren zu ringförmigen Strukturen mit starken Bindungskräften, den sogenannten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons/PAH). Kleine PAHs, die auf diese Weise entstehen, haben eine Masse von ca. 100 g/mol. Sie wachsen durch Reaktionen mit molekularen Spezies oder durch Kollisionen mit weiteren PAHs an, wobei in diesem Zusammenhang Acetylen (C_2H_2) als wichtigste Wachstumsspezies zu nennen ist. Große PAHs hingegen werden durch Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Spezies zu kleineren oxidiert. Die größten PAHs erreichen Massen von bis zu 1200 g/mol (z.B. Superphenalen $\text{C}_{96}\text{H}_{30}$). Sie haben eine planare Struktur, d.h. das gesamte Ringsystem liegt in einer Ebene. Dadurch stellt sich die Frage nach dem Übergang von den planaren PAHs zu den räumlichen Rußpartikeln. Diese Frage ist weitestgehend ungeklärt, was daher rührt,

dass die chemischen Prozesse bislang nur für kleinere PAHs (bis ca. 200 g/mol) ausgiebig untersucht wurden. Modellansätze aus der Literatur [19, 43, 162] nehmen an, dass Kollisionen größerer PAHs zur Ausbildung räumlicher Strukturen führen, die zugleich die ersten, kleinsten Rußpartikel mit Massen von ca. 800 bis 1000 g/mol darstellen. Diese Partikel bestehen größtenteils aus Kohlenstoff, können aber auch eine geringe Anzahl an Wasserstoffatomen enthalten. An der Partikeloberfläche laufen - ähnlich zu den PAHs - Wachstums- und Oxidationsreaktionen mit molekularen Spezies ab. Außerdem kollidieren sie mit PAH-Molekülen und weiteren Rußpartikel. In sauerstoffarmen Gebieten führt dies zum Wachstum. Kleinere Partikel wachsen dabei zunächst gleichmäßig an. Ab einer gewissen Partikelgröße gewinnen jedoch die Kollisionen unter den Rußpartikeln zunehmend an Einfluss, was zur Bildung verzweigter Strukturen führt. Dieser Prozess wird Agglomeration genannt. Er führt dazu, dass die Rußstrukturen bis auf Massen der Größenordnung $1e^{10}$ g/mol anwachsen und mittlere Durchmesser in der Größenordnung eines Mikrometers erreichen.

3.2 Modellierungsansatz für die Rußbildung

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Modellierungsansatz für die Bildung von Ruß basiert auf den vorangegangenen Arbeiten von Blacha et al. [12–17], Di Domenico et al. [38, 39] und Nold et al. [138, 139]. Er orientiert sich an dem in Abbildung 3.1 dargestellten Schema und unterteilt den Bildungsprozess in die Gasphasen-, PAH- und Rußchemie. Die Gasphasenchemie wird dabei mit einem detaillierten Mechanismus, die PAH-Chemie mit einem Sektionalsatz und die Rußchemie mit einem 2-Gleichungsmodell beschrieben. Das Modell der vorliegenden Arbeit enthält einige Neuentwicklungen, die die Verbesserung der Gasphasenkinetik, die Einführung des reversiblen PAH-Wachstums, die Berücksichtigung des Rußwachstums durch Anlagerung von Polyinen sowie die Korrektur der Rußoxidation umfassen. Eine Übersicht der einzelnen Teilprozesse folgt in den nachfolgenden Abschnitten.

3.2.1 Gasphasenchemie

Der Mechanismus für die Gasphasenchemie wurde im Wesentlichen aus der Arbeit von Slavinskaya et al. [182] abgeleitet und um einzelne Reaktionen und Untermechanismen aus weiteren Literaturstellen [4, 12, 35, 151, 175, 184] ergänzt. Die Herausforderung bei seiner Formulierung besteht darin, einen möglichst allgemeingültigen Mechanismus zu erzeugen, der in der Lage ist, verschiedene Verbrennungsvorgänge ausreichend genau und unabhängig vom verwendeten Brennstoff zu beschreiben. Das soll sicherstellen, dass eine spezifische Anpassung an einzelne Testfälle unnötig wird und der Mechanismus zur allgemeinen Auslegung technischer Systeme verwendet werden kann.

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des verwendeten Mechanismus schematisch dargestellt. Als Basis dient ein ausführlicher Grundmechanismus, der die Chemie kurzkettiger Kohlenwasserstoffe (C_1 -, C_2 - und C_3 -Chemie) wiedergibt. Dieser wird um einen Untermechanismus für die langkettigen unverzweigten Alkane n-Heptan (nC_7H_{16}) und n-Dekan ($nC_{10}H_{22}$) sowie für das verzweigte Alkan iso-Oktan (iC_8H_{18}) erweitert. Die langkettigen Kohlenwasserstoffe sind Hauptbestandteile realer Treibstoffe (z.B. Jet A1). Aus ihnen lassen sich Ersatzbrennstoffe definieren, die das Abbrand- und Rußverhalten in technischen Systeme in guter Näherung wiedergeben. Da der Zerfall langkettiger Kohlenwasserstoffe auch zur Bildung von Zwischenprodukten mit einer höheren Anzahl an

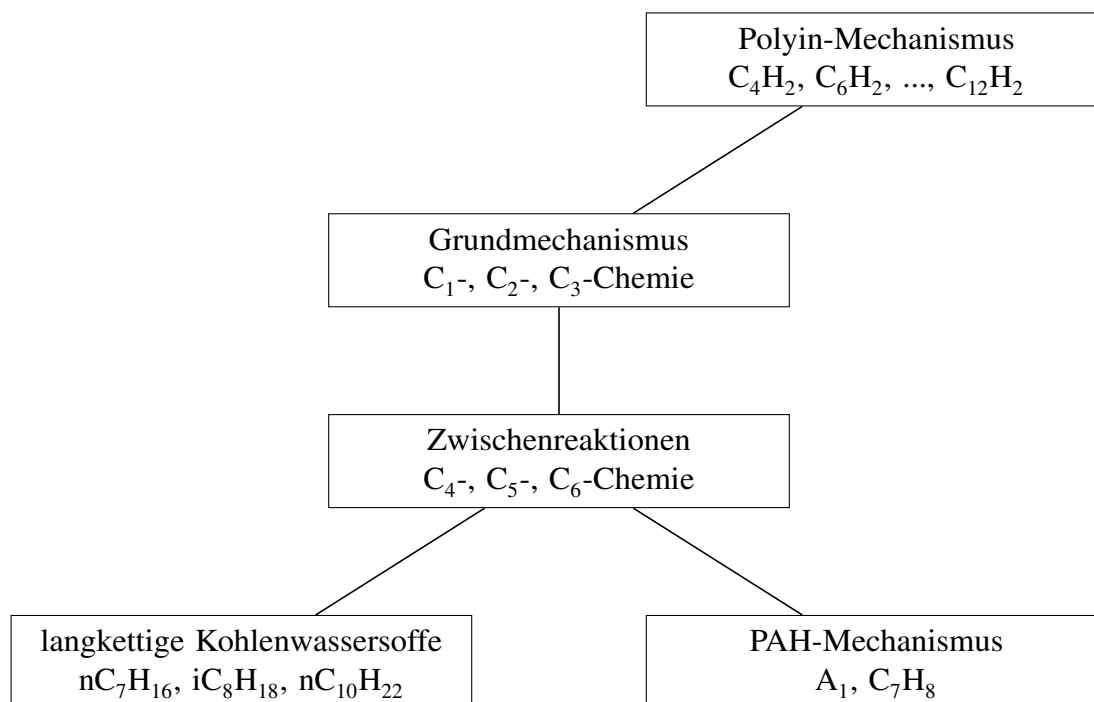


Abbildung 3.2: Aufbau des Gasphasenmechanismus

Kohlenstoffatomen führt, werden die wichtigsten Zwischenreaktionen der C₄-, C₅- und C₆-Chemie ebenfalls berücksichtigt.

Im Hinblick auf die Rußmodellierung ist eine korrekte Vorhersage wichtiger Rußwachstums- und Rußvorläuferspezies von großer Bedeutung. Als Wachstumsspezies hat C₂H₂ den größten Einfluss, allerdings kann in Bereichen hoher Temperatur ein zunehmender Einfluss von Polyinen (C₄H₂, C₆H₂, ..., C₁₂H₂) nachgewiesen werden [79, 100–102, 135, 191, 193, 198]. Die Reaktionen zum Auf- und Abbau von C₂H₂ sind in dem Grundmechanismus enthalten. Der Untermechanismus für die Bildung der Polyine stammt aus der Arbeit von Aghsaee et al. [4]. Als wichtige Rußvorläufer werden die kleinsten PAHs, Benzol (A₁) und Toluol (C₇H₈), berücksichtigt und für ihre Bildung ein entsprechender Untermechanismus verwendet. Dieser ist an die Zwischenreaktionen der C₄-, C₅- und C₆-Chemie gekoppelt. Alle größeren PAHs werden über das PAH-Modell modelliert, das in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt wird.

Der Mechanismus zur Beschreibung der Gasphase umfasst 114 Spezies und 850 Reaktionen. Trotz des modularen Aufbaus aus verschiedenen Untermechanismen kommt für alle Testfälle, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, stets der gesamte Mechanismus zum Einsatz. Dieses Vorgehen soll vermeiden, dass gegebenenfalls wichtige Einzelreaktionen vernachlässigt werden. Zudem wird auf diese Weise die Allgemeingültigkeit des Mechanismus hervorgehoben. Der gesamte Reaktionsmechanismus der Gasphase ist in Anhang A.1 angegeben. Seine Validierung erfolgt an Stoßrohrexperimenten, die mit nulldimensionalen Reaktormodellen simuliert werden. Die Vorstellung dieser Ergebnisse folgt in Kapitel 4.

3.2.2 Chemie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffen

Der Gasphasenmechanismus löst die kleinsten PAHs A₁ und C₇H₈ auf. Eine Berücksichtigung großer PAHs in der Gasphase hätte einen Mechanismus mit einer großen Anzahl an Spezies und

Reaktionen zur Folge, der zu kaum realisierbaren hohen Rechenzeiten führt. Aus diesem Grund werden alle größeren PAHs über einen Sektionalansatz nach Pope et al. [145] modelliert. Dabei sind einzelne PAHs gemäß Abbildung 3.3 in Klassen unterschiedlicher Massen zusammengefasst. Der Massenbereich ist logarithmisch skaliert und reicht von 100 bis 800 g/mol. Spezies mit höheren Massen behandelt man als Rußpartikel.

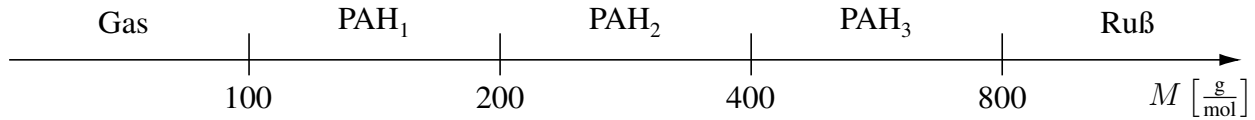


Abbildung 3.3: Sektionalansatz für das PAH-Modell

Innerhalb einer PAH-Klasse wird eine fest vorgeschriebene Verteilung der Masse, die intrasektionale Massenverteilung, angenommen. Man unterscheidet hierbei zwischen einer Verteilung konstanter Teilchendichte und einer Verteilung konstanter Masse. Bei der Verteilung konstanter Teilchendichte nimmt man an, dass alle PAHs innerhalb einer Klasse in der gleichen Anzahl Teilchen vorkommen. Bei der Verteilung konstanter Masse hingegen wird angenommen, dass die Massenanteile für alle PAHs innerhalb einer Klasse identisch sind. Beide Verteilungen sind in Abbildung 3.4 anhand der PAHs Naphthalen (A_2), Ethylnaphthalen (A_2C_2H) und Phenanthren (A_3) für die erste PAH-Klasse skizziert.

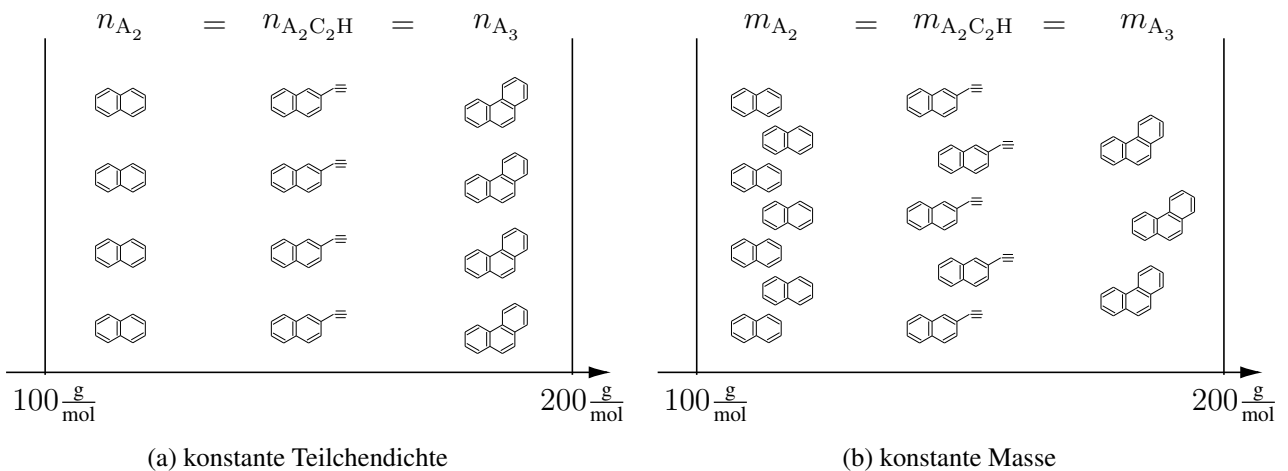


Abbildung 3.4: intrasektionale Massenverteilung

Die Vorgabe der intrasektionalen Massenverteilung definiert die mittlere Molmasse einer PAH-Klasse. In der vorliegenden Arbeit wird stets der Ansatz konstanter Teilchendichte verfolgt. Hieraus berechnet sich die mittlere Molmasse einer Klasse i zu

$$M_{\text{PAH}_i} = \frac{1}{2} (M_{\text{PAH}_i}^{\min} + M_{\text{PAH}_i}^{\max}) \quad . \quad (3.1)$$

Des Weiteren gibt die intrasektionale Massenverteilung die Berechnung der Stöchiometrikoeffizienten vor, die bei Reaktionen der PAH-Klassen benötigt werden. Die Berechnungsvorschriften dieser Stöchiometrikoeffizienten wurden unter Berücksichtigung der Elementerhaltung aus der Veröffentlichung von Pope et al. [145] abgeleitet und sind in der Arbeit von Blacha [12] angegeben.

| PAH-Klasse | Molmasse [g/mol] | H-Atome | C-Atome | H/C-Verhältnis | Durchmesser [nm] |
|------------------|---------------------|---------|---------|----------------|---------------------|
| PAH ₁ | 150 | 8,09 | 11,81 | 0,685 | 0,830 |
| PAH ₂ | 300 | 12,49 | 23,93 | 0,522 | 1,182 |
| PAH ₃ | 600 | 22,35 | 48,08 | 0,465 | 1,675 |

Tabelle 3.1: mittlere Größen der PAH-Klassen

Das Verhältnis der Wasserstoff- zu Kohlenstoffatome (H/C-Verhältnis) fällt mit zunehmender Masse der PAHs. Für jede PAH-Klasse wird daher das H/C-Verhältnis aus Referenzdaten [85] bestimmt. Der mittlere Durchmesser einer PAH-Klasse i wird aus der mittleren Anzahl Kohlenstoffatome n_C , die in der PAH-Klasse enthalten sind, berechnet [38]

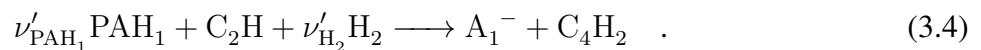
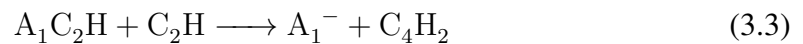
$$d_{\text{PAH}_i} = 1.395e^{-10} \sqrt{3} \sqrt{n_C} \quad [\text{m}] \quad . \quad (3.2)$$

In Tabelle 3.1 sind die mittlere Molmasse, das H/C-Verhältnis sowie der mittlere Durchmesser für jede PAH-Klassen angegeben. Jede PAH-Klasse wird in dem aktuellen Modell als Spezies behandelt und ihre Ausbreitung über die Speziestransportgleichung (2.4) bzw. (2.44) beschrieben. Die hierfür notwendigen Transport- und Thermodynamikdaten stammen aus Referenzdaten [74, 152, 180].

Die PAH-Chemie ist bereits in Abbildung 3.1 angedeutet worden. Man unterscheidet zwischen der Bildung der ersten PAH-Klasse, dem PAH-Wachstum, den PAH-Kollisionen und der PAH-Oxidation. In dem aktuellen Modell werden all diese Vorgänge durch chemische Globalreaktionen abgebildet. Die Modellierung der einzelnen PAH-Reaktionen wird in den nachfolgenden Abschnitten erläutert.

3.2.2.1 Bildung der ersten PAH-Klasse

Analog zur Gasphasenchemie wurde auch der Bildungsmechanismus der ersten PAH-Klasse aus der Arbeit von Slavinskaya et al. [182] abgeleitet. Hieraus wurden alle Reaktionen übernommen, die zur Bildung von PAHs mit einer Masse von 100 bis 200 g/mol führen. Einige dieser Bildungsreaktionen sind reversibel, wodurch eine Wechselwirkung zwischen der ersten PAH-Klasse und der Gasphase gegeben ist. Für die Kopplung an den Sektionalsatz werden die PAHs in den Bildungsreaktionen unter Berücksichtigung der Elementerhaltung durch die erste PAH-Klasse ersetzt. Dieses Vorgehen wird am folgenden Beispiel demonstriert:



Reaktion (3.3) stammt aus dem Slavinskaya-Mechanismus. In der vorliegenden Arbeit wird Phenylacetylen ($\text{A}_1\text{C}_2\text{H}$) durch die erste PAH-Klasse ersetzt. Damit die Ausgangsreaktion nicht zu stark verändert wird, werden die Stöchiometrikoeffizienten aller weiteren Spezies aus (3.3) in Reaktion (3.4) beibehalten. Die Klasse PAH₁ (Summenformel $\text{C}_{11,81}\text{H}_{8,09}$) unterscheidet sich in der Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome von der Spezies $\text{A}_1\text{C}_2\text{H}$ (Summenformel C_8H_6). Damit die Erhaltung der Kohlenstoffatome nicht verletzt wird, muss der Stöchiometrikoeffizient ν'_{PAH_1} ent-

sprechend angepasst werden. Das Hinzufügen von molekularem Wasserstoff (H_2) zu der Edukteseite ermöglicht durch Anpassung des Stöchiometrikoeffizienten ν'_{H_2} die Erhaltung der Wasserstoffatome. Im obigen Beispiel gilt $\nu'_{H_2} > 0$, sodass 3 Edukte in Reaktion (3.4) auftreten, von denen keiner ein Stoßpartner ist. Diese Formulierung weicht von dem klassischen Ansatz zur Beschreibung chemischer Reaktionen ab, bei dem höchsten 2 Edukte und gegebenenfalls ein Stoßpartner auftreten. In den Vorgängermodellen [12–17] wird deshalb die Elementerhaltung vernachlässigt und nur die Massenerhaltung berücksichtigt. Da die Massenerhaltung aber eine direkte Folge der Elementerhaltung ist, wird letztere in der vorliegenden Arbeit als wichtig bewertet. Aus diesem Grund werden Reaktionen mit 3 Edukten in den Bildungsreaktionen der ersten PAH-Klasse akzeptiert und in gleicher Weise wie die klassischen Reaktionen gemäß den Beziehungen aus Abschnitt 2.1 behandelt. Ein ähnliches Vorgehen wurde in der Arbeit von Di Domenico [38] demonstriert. Im verwendeten Bildungsmechanismus treten 20 Reaktionen mit 3 Edukten auf. Insgesamt besteht der Mechanismus aus 96 Reaktionen.

Die Validierung des Bildungsmechanismus erfolgt an nulldimensionale Simulationen für verschiedene Brennstoffe. Die Betriebsbedingungen hierfür wurden Literaturstellen [34, 89, 119, 177] entnommen, in denen Pyrolyse- und Oxidationsprozesse in Stoßrohren untersucht wurden. Solche Experimente können an nulldimensionalen Reaktormodellen unter isochor-adiabaten Bedingungen simuliert werden. Da keine experimentellen Daten für die PAHs vorhanden sind, werden Referenzrechnungen mit dem detaillierten Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] durchgeführt. Der daraus berechnete Massenanteil für die erste PAH-Klasse resultiert aus der Summe der Massenanteile aller PAHs im Bereich von 100 bis 200 g/mol. In Abbildung 3.5 ist der Vergleich zwischen dem Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] und dem aktuellen Modell dargestellt. Es ist der Massenanteil der ersten PAH-Klasse als Funktion der anfänglichen Stoßrohrtemperatur abgebildet. Alle Ergebnisse zeigen qualitativ ähnliche Verläufe. Im niedrigen Temperaturbereich dominieren die Bildungsreaktionen der ersten PAH-Klasse, was zu einem Anstieg des PAH_1 -Massenanteils mit zunehmender Temperatur führt. Bei weiterer Temperaturerhöhung treten zwei Effekte ein: Zum einen wachsen große PAHs der PAH_1 -Klasse weiter an und erreichen Massen, die oberhalb dieser Klasse liegen, zum anderen gewinnen die Rückreaktionen des Bildungsmechanismus an Bedeutung und bewirken einen molekularen Zerfall der PAHs. Beide Effekte führen zu einem Abfall des PAH_1 -Massenanteils. Als Folge des Zusammenspiels zwischen Anstieg und Abfall bilden sich Maxima in den entsprechenden Verläufen.

Der Verlauf der Referenzrechnungen wird für alle betrachteten Brennstoffe vom aktuellen Modell in guter Näherung wiedergegeben. Ebenso stimmt die Größenordnung des Maximalbetrags gut überein. Für die C_7H_8 -Pyrolyse (Abbildung 3.5b) sowie die CH_4 - und C_7H_8 -Oxidation (Abbildung 3.5c bzw. 3.5d) wird zudem eine gute Übereinstimmung in der Position des Maximums erzielt. Bei der C_2H_2 -Pyrolyse (Abbildung 3.5a) zeigt das aktuelle Modell gegenüber dem Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] einen langsameren Anstieg im PAH_1 -Massenanteil, wodurch sich das Maximum zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Ursache hierfür liegt im Brennstoff C_2H_2 , der eine wichtige Rolle beim PAH- und Rußwachstum einnimmt (siehe Abschnitte 3.2.2.2 und 3.2.3.3). Besagte Wachstumsreaktionen senken den Anteil an C_2H_2 im Gasgemisch mit der Folge, dass weniger Brennstoff für die PAH-Bildung vorliegt und diese dadurch verzögert wird. Da der

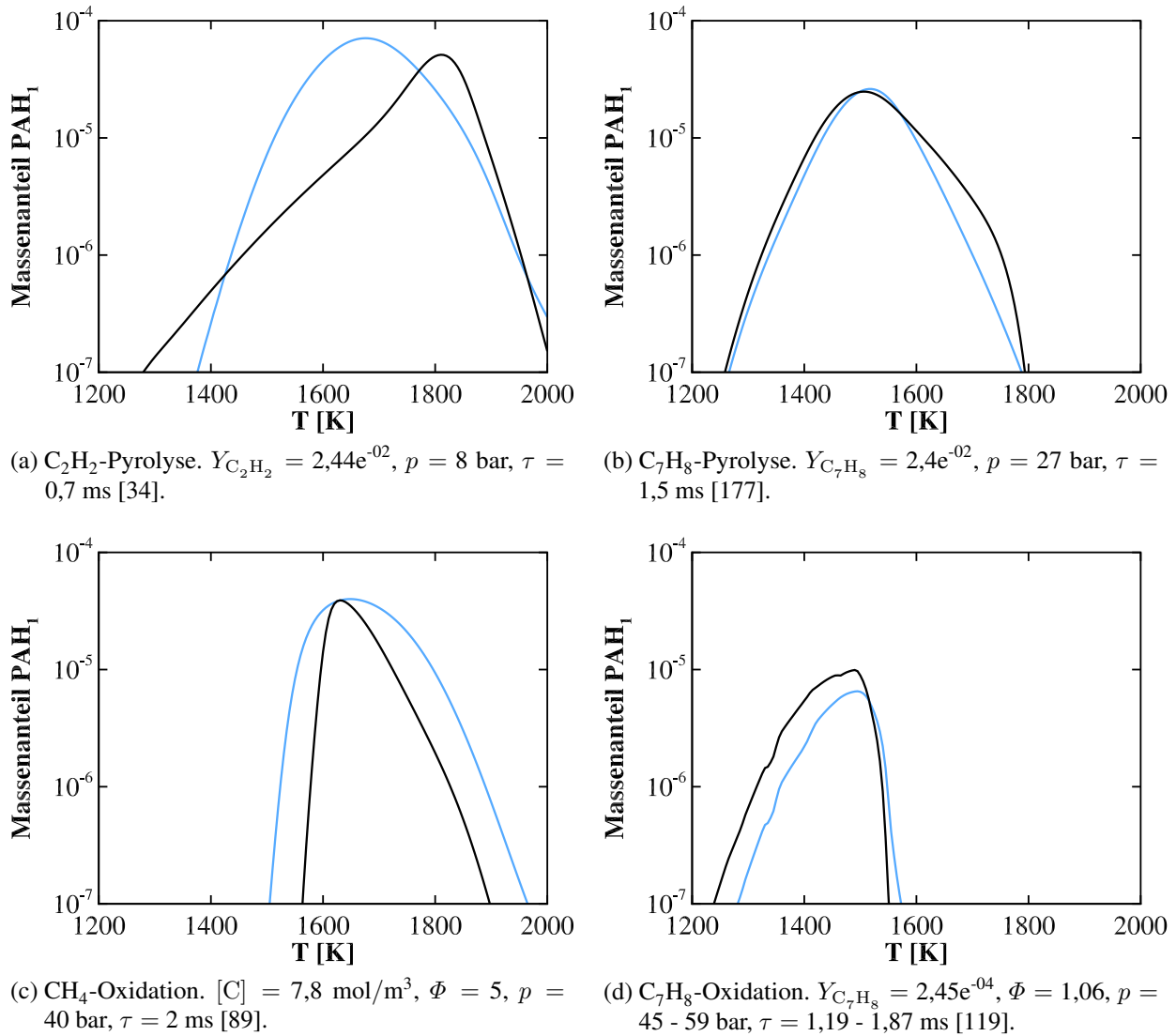


Abbildung 3.5: Validierung des PAH-Bildungsmodells. Simulation mit aktuellem Modell (schwarz) und Referenzmechanismus nach Slavinskaya et al. [182] (blau).

Bildungsprozess von Ruß sehr komplex ist, lassen sich solche Wechselwirkungen und die damit verbundenen Modellierungsfehler nicht vermeiden. Außer der Verschiebung des Maximums bei der C_2H_2 -Pyrolyse bestehen nur geringe Unterschiede zwischen dem Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] und dem aktuellen Modell, wodurch eine erfolgreiche Validierung des Bildungsmechanismus demonstriert worden ist. Der Bildungsmechanismus der ersten PAH-Klasse ist vollständig in Anhang A.2 angegeben.

3.2.2.2 PAH-Wachstum

Beim PAH-Wachstum reagieren einzelne PAH-Klassen mit molekularen Spezies, was zu einer Verschiebung der Masse hin zu höheren PAH-Klassen führt. Der wichtigste Prozess hierbei ist der Hydrogen-Abstraction-Carbon-Addition-Mechanismus (HACA) nach Frenklach [59]. Laut dem HACA-Mechanismus wird einem stabilen PAH-Molekül zunächst ein Wasserstoffatom entzogen und auf diese Weise ein PAH-Radikal erzeugt. Die offene, sehr reaktive Stelle des Radikals wird anschließend von Kohlenwasserstoff-Molekülen geschlossen. Dieser Prozess führt zur Erhöhung der PAH-Masse. Als Spezies, die den wichtigsten Beitrag zum Wachstum leistet,

wurde Acetylen (C_2H_2) identifiziert [7, 55, 59, 87]. Allerdings kann in zahlreichen Veröffentlichungen [79, 100–102, 135, 191, 193, 198] der Einfluss von Polyinen (C_4H_2 , C_8H_2 , ..., $C_{12}H_2$) am PAH-Wachstum nachgewiesen werden, der insbesondere im Bereich hoher Temperaturen an Bedeutung gewinnt. Als Vertreter der Polyine wird aus diesem Grund neben C_2H_2 auch Diacetylen (C_4H_2) als Wachstumsspezies berücksichtigt.

Gemäß der obigen Beschreibung lässt sich der HACA-Mechanismus in zwei Vorgängen zusammenfassen: der Aktivierung des PAH-Moleküls und dem Wachstum durch Anlagerung von Kohlenwasserstoffen. Da die Aktivierung der PAH-Moleküle mit Unsicherheiten in den entsprechenden Reaktionsraten und zusätzlichem Rechenaufwand verbunden ist, wird sie in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt. Die PAH-Wachstumsreaktionen werden folglich als globale Einschrittreaktionen formuliert, bei denen sich die Kohlenwasserstoffe direkt am stabilen PAH-Molekül anlagern. Solche Ansätze sind bereits in vorangegangenen Arbeiten [12–17] erfolgreich verwendet worden. Die Reaktionsgleichung für das PAH-Wachstum lautet



Das Edukt C_xH_y in Reaktion (3.5) steht stellvertretend für die Wachstumsspezies C_2H_2 und C_4H_2 . Die Geschwindigkeitskoeffizienten beruhen auf dem Mechanismus von Slavinskaya et al. [182] und sind am Ende des Kapitels in Tabelle 3.3 angegeben. Das Wachstum der letzten PAH-Klasse ($i = 3$) führt zur Bildung kleinster Rußpartikel. In diesem Fall wird in Reaktion (3.5) das Produkt PAH_{i+1} durch SOOT ersetzt (siehe Abschnitt 3.2.3.2).

In einigen Literaturstellen [7, 55] sowie in dem detaillierten Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] wird auf die Reversibilität des HACA-Mechanismus hingewiesen. Diese ist jedoch mit dem Sektionalsatz nur schwierig umzusetzen, was vor allem auf Unsicherheiten in den Reaktionsraten zurückzuführen ist. In der vorliegenden Arbeit wird eine reversible Formulierung verwendet, bei der die Rückreaktion des PAH-Wachstums als globale Einschrittreaktion vorgegeben wird



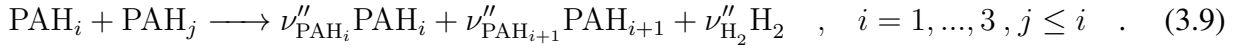
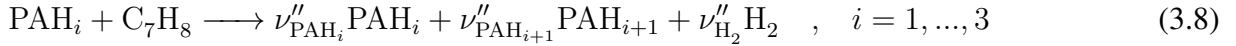
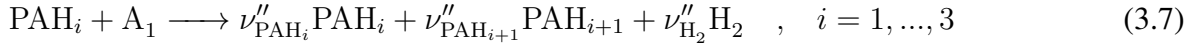
Analog zu Reaktion (3.5) steht auch in Reaktion (3.6) C_xH_y stellvertretend für die Wachstumsspezies C_2H_2 und C_4H_2 . Die Geschwindigkeitskoeffizienten basieren auf dem Mechanismus von Slavinskaya et al. [182] und sind ebenfalls in Tabelle 3.3 angegeben. Da im Bildungsmechanismus der ersten PAH-Klasse bereits die Reversibilität der Reaktionen berücksichtigt wurde, sind Rückreaktionen der Form (3.6) nur für PAH-Klassen PAH_i mit $i \geq 2$ gültig.

Die Vernachlässigung der Reversibilität beim PAH-Wachstum kann zu großen Fehlern in der Rußbildung führen, wie in Abschnit 4.1 noch gezeigt wird.

3.2.2.3 PAH-Kollisionen

Die PAH-Kollisionen sind ein weiterer wichtiger Pfad, der die Verschiebung von Masse in höhere PAH-Klassen bewirkt. Neben Kollisionen zweier PAH-Klassen werden auch Kollisionen zwischen einer PAH-Klasse und den kleinsten PAHs A_1 und C_7H_8 berücksichtigt. Dies führt zur Definition

folgender Kollisionsreaktionen



Für die letzte PAH-Klasse ($i = 3$) führen die Reaktionen (3.7) bis (3.9) zur Rußbildung, sodass PAH_{i+1} durch SOOT ersetzt wird (siehe Abschnitt 3.2.3.2). Die Geschwindigkeitskoeffizienten hierfür stammen aus der kinetischen Gastheorie

$$k_f = 2,2 N_A \beta_{ij} \gamma_{ij} \quad . \quad (3.10)$$

Darin bezeichnet N_A die Avogadro-Konstante, β_{ij} die Stoßfrequenz und γ_{ij} die Stoßeffizienz. Für die Berechnung der Stoßfrequenz β_{ij} wird die Annahme getroffen, dass die Stöße durch die freie Molekularbewegung hervorgerufen werden. Die Stoßfrequenz berechnet sich damit zu

$$\beta_{ij} = \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} (d_{\text{PAH}_i} + d_{\text{PAH}_j})^2 \sqrt{\frac{1}{m_{\text{PAH}_i}} + \frac{1}{m_{\text{PAH}_j}}} \sqrt{T} \quad . \quad (3.11)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B , den mittleren Durchmessern d_{PAH_i} und d_{PAH_j} nach Gleichung (3.2) und den Massen m_{PAH_i} und m_{PAH_j} der PAHs bzw. PAH-Klassen. In vorangegangenen Arbeiten [12, 38] wurde ein konstanter Wert für die Stoßeffizienz γ_{ij} angenommen. In der vorliegenden Arbeit wird γ_{ij} in Form der Arrheniusfunktion (2.32) in Abhängigkeit der Temperatur vorgegeben. Die Arrheniuskoeffizienten A , b und T_A werden dabei an die Reaktion

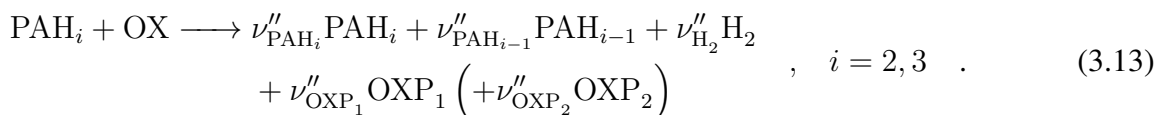


aus dem Slavinskaya-Mechanismus [182] derart angepasst, dass die Verwendung der Gleichung (3.10) einen Geschwindigkeitskoeffizienten für Reaktion (3.12) liefert, der mit der Angabe von Slavinskaya et al. [182] übereinstimmt. Die verwendete Arrheniuskoeffizienten sind in Tabelle 3.3 angegeben.

Da sowohl die Stoßfrequenz β_{ij} als auch die Stoßeffizienz γ_{ij} in Form der Arrheniusfunktion vorliegen, ergibt auch ihre Multiplikation und damit der Geschwindigkeitskoeffizient (3.10) eine Arrheniusfunktion. Dieser Umstand begünstigt die Implementierung des PAH-Kollisionsmodells nach den Beziehungen aus Abschnitt 2.1.

3.2.2.4 PAH-Oxidation

Die PAH-Oxidation ist neben den Rückreaktionen des PAH-Wachstums der einzige Pfad, der eine Verschiebung der Masse von großen PAH-Klassen zu kleineren bewirkt. Die Reaktionsgleichung für die PAH-Oxidation lautet



In Reaktion (3.13) steht OX stellvertretend für einen Oxidator und $OX\text{P}_1$ bzw. $OX\text{P}_2$ für ein Oxidationsprodukt. Es werden wahlweise ein oder zwei Oxidationsprodukte vorgegeben. Aus der Arbeit von Slavinskaya et al. [182] werden O_2 , HO_2 , OH und O als Oxidatoren übernommen. Die entsprechenden Oxidationsprodukte sind gemeinsam mit den Geschwindigkeitskoeffizienten in Tabelle 3.3 angegeben. Da Oxidationsreaktionen der ersten PAH-Klasse bereits im PAH-Bildungsmechanismus enthalten sind, wird Reaktion (3.13) nur für PAH-Klassen PAH_i mit $i \geq 2$ formuliert.

3.2.3 Rußchemie

Als Rußpartikel werden alle Teilchen betrachtet, die eine molare Masse von 800 g/mol überschreiten und somit nicht mehr vom sektionalen PAH-Modell erfasst werden. Ihre Modellierung erfolgt über ein 2-Gleichungsmodell [38, 39]. Das Modell nimmt an, die Rußpartikel sind kugelförmig und haben alle denselben Durchmesser. Makroskopische Größen wie der Rußvolumenbruch oder die Masse eines Rußpartikels werden als Funktion des Rußmassenanteils Y_S und der Rußteilchendichte N_S formuliert, die aus der Lösung jeweils einer Transportgleichung resultieren. Beide Transportgleichungen werden in Abschnitt 3.2.3.1 angegeben und erläutert. Es sei vorweggenommen, dass die Rußteilchendichte N_S als Pseudospezies mit der Einheit $[\text{mol}/\text{m}^3]$ behandelt wird. Die absolute Teilchendichte pro Volumeneinheit erhält man durch Multiplikation mit der Avogadro-Konstanten N_A

$$n_S = N_A N_S \quad \left[\frac{1}{\text{m}^3} \right] \quad . \quad (3.14)$$

Die Rußdichte und die molare Rußmasse sind fest vorgeschriebene Größen

$$\rho_S = 1800 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{und} \quad M_S = 1200 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad . \quad (3.15)$$

Der Rußvolumenbruch, der das Verhältnis zwischen Rußvolumen zu Gesamtvolumen angibt, berechnet sich damit zu

$$f_V = \frac{V_S}{V} = \frac{\rho}{\rho_S} Y_S \quad . \quad (3.16)$$

Daraus ergibt sich ferner die mittlere Masse eines einzelnen Rußpartikels

$$m_S = \frac{\rho_S V_S}{n_S V} = \frac{\rho_S f_V}{n_S} \quad . \quad (3.17)$$

Die Annahme kugelförmiger Rußpartikel führt über die Rußdichte ρ_S und die Partikelmasse m_S zu der Beziehung für den mittleren Durchmesser eines Rußpartikels

$$d_S = \sqrt[3]{\frac{6 f_V}{\pi n_S}} \quad , \quad (3.18)$$

woraus wiederum die Oberfläche aller Rußpartikel pro Volumeneinheit abgeleitet wird

$$A_S = \sqrt[3]{36 \pi n_S f_V^2} \quad . \quad (3.19)$$

Das H/C-Verhältnis von Ruß wird auf einen Wert von 0,5 gesetzt, welcher jenem junger Rußpartikel entspricht [20].

Die Vorgabe der thermodynamischen Daten für Ruß erweist sich als schwierig, da kaum Messdaten zur Rußenthalpie vorliegen. Aus diesem Grund wird der Ansatz von Blacha [12] verfolgt, bei dem für Ruß die Enthalpiewerte von C_2H_2 übernommen werden. Diese Annahme ist dadurch begründet, dass die Kondensation von C_2H_2 an der Rußoberfläche den wichtigsten Pfad in der Rußchemie darstellt. Haben Ruß und C_2H_2 die selben Enthalpiewerte ändert sich die Enthalpie und damit die Temperatur des Gasgemisches infolge dieser Reaktion nicht. Auf diese Weise beeinflusst die Rußchemie die Flammentemperatur nur geringfügig.

Abbildung 3.1 hat bereits angedeutet, dass Rußpartikel durch die folgenden Reaktionen beeinflusst werden: Rußwachstum durch Kondensation von molekularen Spezies, Rußwachstum durch Kollisionen mit PAHs, Rußoxidation und Rußagglomeration. Die Modellierung dieser Vorgänge erfolgt analog zu der PAH-Chemie durch Globalreaktionen und wird in den Abschnitten 3.2.3.2 bis 3.2.3.6 erläutert.

3.2.3.1 Rußtransport

Der Rußmassenanteil Y_S wird in ähnlicher Weise behandelt wie die Massenanteile aller weiteren Spezies. Sein Transport kann demnach durch Gleichung (2.4) bzw. im Fall einer turbulenten Strömung durch Gleichung (2.44) wiedergegeben werden. Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnt, wird die Rußteilchendichte N_S als Pseudospezies mit der Einheit mol/m^3 betrachtet. Die Transportgleichung hierfür wird aus Analogien zum Rußmassenanteil abgeleitet. Die Reynolds-gemittelten Transportgleichungen für den Rußmassenanteil und die Rußteilchendichte lauten

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{Y}_S) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{Y}_S) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{Sc_t} \frac{\partial \tilde{Y}_S}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(C_{th} \frac{\mu \tilde{Y}_S}{\bar{T}} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_i} \right) + \bar{S}_{Y_S} \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{N}_S) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{N}_S) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{Sc_t} \frac{\partial \tilde{N}_S}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(C_{th} \frac{\mu \tilde{N}_S}{\bar{T}} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_i} \right) + \bar{S}_{N_S} \quad . \quad (3.21)$$

Da es sich bei Ruß um feste Partikel in einer gasförmigen Strömung handelt, findet keine molekulare Diffusion statt. Aus diesem Grund entfällt der gemittelte Diffusionsmassen- bzw. Diffusionsteilchenfluss in den Gleichungen (3.20) und (3.21). Jedoch wird der Transport infolge turbulenter Geschwindigkeitsfluktuationen berücksichtigt und dieser in den obigen Gleichungen mit einem Gradienten-Diffusions-Ansatz $\left(\frac{\mu_t}{Sc_t} \frac{\partial \tilde{Y}_S}{\partial x_i} \text{ bzw. } \frac{\mu_t}{Sc_t} \frac{\partial \tilde{N}_S}{\partial x_i} \right)$ modelliert.

Des Weiteren ist in den Gleichungen (3.20) und (3.21) der Einfluss der Thermophorese enthalten. Thermophorese bezeichnet den Transport fester Partikel, der von einem Temperaturgradienten hervorgerufen wird und sich folgendermaßen erklären lässt: Zwischen festen Partikeln und molekularen Spezies findet permanent eine Impulsübertragung durch Stöße statt. Die Intensität dieser Stöße hängt von der lokalen Gastemperatur ab. Demzufolge erfährt ein Partikel auf seiner heißen Seite stärkere Stöße als auf der kalten. Die daraus resultierende, ungleichmäßige Impulsübertragung führt schließlich zu einer Kraft, die das Partikel entgegen dem Temperaturgradienten treibt. In den thermophoretischen Flüssen ist die Modellkonstante C_{th} enthalten. Unter der Annahme, dass die mittlere freie Weglänge zwischen den Partikeln groß ist und Stöße zwischen ihnen von der freien

Molekularbewegung hervorgerufen werden, wird hierfür ein Wert von

$$C_{th} = 0,55 \quad (3.22)$$

aus der Literatur [169] übernommen. Die Thermophorese führt zu einem zusätzlichen Fluss in der Enthalpiegleichung

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(C_{th} \frac{\mu}{T} h_S \tilde{Y}_S \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_i} \right) \quad (3.23)$$

mit der Rußenthalpie h_S . Bei Verwendung des Rußmodells wird der Term (3.23) zur rechten Seite der Enthalpiegleichung (2.3) bzw. (2.43) addiert.

Die Berechnung des chemischen Quellterms S_{Y_S} in der Transportgleichung des Rußmassenanteils (3.20) wird gemäß Gleichung (2.35) vorgenommen und bei Verwendung des aPDF-Ansatzes nach Gleichung (2.58) gemittelt. Der chemische Quellterm S_{N_S} der Rußteilchendichte wird analog bestimmt, jedoch muss hierbei die molare Masse durch die Dichte ersetzt werden

$$S_{N_S} = \rho \sum_{r=1}^{N_r} (\nu''_{N_S,r} - \nu'_{N_S,r}) R_r \quad (3.24)$$

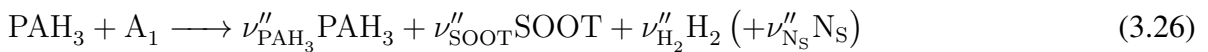
Die darin enthaltene Reaktionsrate R_r ist bereits in Gleichung (2.28) vorgegeben worden. Wird der aPDF-Ansatz verwendet, erfolgt die Mittelung von (3.24) gemäß Gleichung (2.58).

3.2.3.2 Rußbildung

Kleinste Rußpartikel entstehen aus den Wachstums- und Kollisionsreaktionen der letzten PAH-Klasse, die bereits in den Abschnitten (3.2.2.2) und (3.2.2.3) vorgestellt wurden. Die Rußbildungsreaktion infolge des PAH-Wachstums wird in Analogie zu Gleichung (3.5) formuliert



und diejenige infolge der PAH-Kollisionen in Analogie zu den Gleichungen (3.7) bis (3.9)

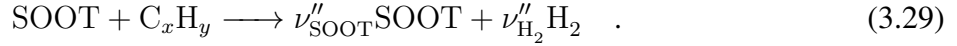


C_xH_y steht stellvertretend für die Spezies C_2H_2 sowie C_4H_2 . Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen (3.25) sowie (3.26) bis (3.28) entsprechen denjenigen der Reaktionen (3.5) bzw. (3.7) bis (3.9). Die Stöchiometrikoeffizienten ν''_{PAH_3} , ν''_{SOOT} und ν''_{H_2} werden unter Berücksichtigung der Elementerhaltung nach Pope et al. [145] berechnet.

In den Reaktionen (3.25) bis (3.28) ist die Rußteilchendichte N_S als Pseudospezies auf der Produktseite enthalten. Sie wird bei der Massen- und Elementbilanz der Reaktionen vernachlässigt. Ihr Stöchiometrikoeffizient entspricht jenem von Ruß ($\nu''_{N_S} = \nu''_{\text{SOOT}}$). Diese Formulierung ermöglicht, dass der chemische Quellterm der Rußteilchendichte in gleicher Art und Weise behandelt wird wie derjenige gewöhnlicher Spezies, was die Implementierung des Rußmodells erheblich vereinfacht.

3.2.3.3 Rußwachstum durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen

Als wichtigster Mechanismus im Wachstum von Rußpartikeln ist die Kondensation von Kohlenwasserstoffen zu nennen. Durch Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit der Oberfläche eines Rußpartikels werden die Partikelmasse sowie das Partikelvolumen erhöht. Die Anzahl der Rußpartikel wird dadurch nicht verändert. Der Vorgang folgt dem HACA-Mechanismus, der bereits in Abschnitt 3.2.2.2 vorgestellt wurde. In Analogie zu Reaktion (3.5) wird folgende Wachstumsreaktion definiert



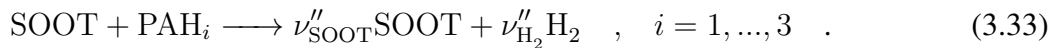
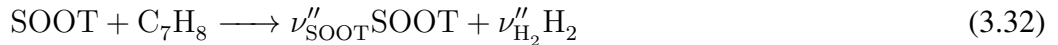
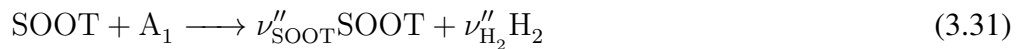
Das Edukt C_xH_y in Reaktion (3.29) steht stellvertretend für eine Wachstumsspezies, wobei die wichtigste C_2H_2 ist. Da zahlreiche Publikationen auf die Bedeutung der Polyine C_4H_2 , C_6H_2 , C_8H_2 , C_{10}H_2 und C_{12}H_2 hinweisen [79, 100–102, 135, 191, 193, 198], werden diese ebenfalls als Wachstumsspezies berücksichtigt. Die Stöchiometriekoeffizienten in Reaktion (3.29) folgen aus der Elementerhaltung der Kohlen- und Wasserstoffatome. Da sich Rußpartikel in ihrer Masse und ihrem Volumen um mehrere Größenordnungen unterscheiden können, ist die Verwendung einer Rußkonzentration nicht sinnvoll. Aus diesem Grund wird abweichend zu Gleichung (2.28) die Reaktionsrate mit der Partikeloberfläche aller Rußpartikel pro Volumeneinheit gebildet [38]

$$R_r = k_f A_S [\text{C}_x\text{H}_y] \quad (3.30)$$

mit der Rußoberfläche A_S nach Gleichung (3.19). Die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden aus den Arbeiten von Naydenova [135] und Wen et al. [193] abgeleitet und sind in Tabelle 3.3 angegeben.

3.2.3.4 Rußwachstum durch Kollisionen mit PAHs

Zusätzlich zum Wachstum durch Kondensation von C_2H_2 und den Polyinen bilden Kollisionen zwischen Rußpartikeln und PAHs einen wichtigen Wachstumspfad. Die Kollisionen bewirken dabei keine Änderung in der Anzahl der Rußpartikel. In Analogie zu den Gleichungen (3.7) bis (3.9) werden die Kollisionen zwischen Rußpartikeln und den PAHs folgendermaßen definiert



Die Stöchiometriekoeffizienten werden aus der Elementerhaltung der Kohlen- und Wasserstoffatome berechnet. Die Reaktionsrate wird aus der kinetischen Gastheorie zu

$$R_r = \underbrace{2.2 N_A \gamma_{Si} \beta_{Si}}_{k_f} N_S [\text{PAH}_i] \quad (3.34)$$

bestimmt. Gleichung (3.34) gibt die Reaktionsrate der Reaktionen (3.33) an. Für die Reaktionsrate der Reaktion (3.31) bzw. (3.32) muss in (3.34) lediglich $[\text{PAH}_i]$ durch $[\text{A}_1]$ bzw. $[\text{C}_7\text{H}_8]$ ersetzt werden. Unter der Annahme, dass Stöße zwischen Ruß und den PAHs von der freien Molekularbe-

wegung hervorgerufen werden, wird die Stoßfrequenz β_{Si} analog zu Gleichung (3.11) definiert

$$\beta_{Si} = \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} (d_S + d_{PAH_i})^2 \sqrt{\frac{1}{m_S} + \frac{1}{m_{PAH_i}}} \sqrt{T} \quad . \quad (3.35)$$

Die Definition der Rußpartikelmasse m_S nach Gleichung (3.17) führt zu Problemen bei der Implementierung von Gleichung (3.35), weil m_S auf den Rußmassenanteil Y_S zurückgeführt werden muss. Aus diesem Grund wird folgende Vereinfachung getroffen

$$\sqrt{\frac{1}{m_S} + \frac{1}{m_{PAH_i}}} \approx \sqrt{\frac{1}{m_S}} + \sqrt{\frac{1}{m_{PAH_i}}} \quad , \quad (3.36)$$

die einen maximalen Fehler von 40% hervorruft [12]. Der Vorteil dieser Vereinfachung liegt darin, dass die Reaktionsrate (3.34) nun als Summe von 6 Einzelreaktionen ausgedrückt werden kann

$$R_r = R_{r,1} + R_{r,2} + R_{r,3} + R_{r,4} + R_{r,5} + R_{r,6} \quad (3.37)$$

mit

$$R_{r,1} = 2.2 N_A \gamma_{Si} \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} \sqrt{\frac{1}{m_{PAH_i}}} \left(\frac{6M_S}{\pi \rho_S N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \sqrt{T} N_S^{\frac{1}{3}} [\text{SOOT}]^{\frac{2}{3}} [PAH_i] \quad (3.38)$$

$$R_{r,2} = 2.2 N_A \gamma_{Si} \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} \sqrt{\frac{1}{m_{PAH_i}}} 2d_{PAH_i} \left(\frac{6M_S}{\pi \rho_S N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{T} N_S^{\frac{2}{3}} [\text{SOOT}]^{\frac{1}{3}} [PAH_i] \quad (3.39)$$

$$R_{r,3} = 2.2 N_A \gamma_{Si} \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} \sqrt{\frac{1}{m_{PAH_i}}} d_{PAH_i}^2 \sqrt{T} N_S [PAH_i] \quad (3.40)$$

$$R_{r,4} = 2.2 N_A \gamma_{Si} \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} \sqrt{\frac{N_A}{M_S}} \left(\frac{6M_S}{\pi \rho_S N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \sqrt{T} N_S^{\frac{5}{6}} [\text{SOOT}]^{\frac{1}{6}} [PAH_i] \quad (3.41)$$

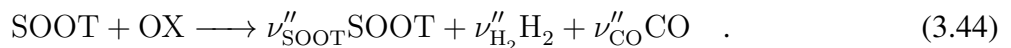
$$R_{r,5} = 2.2 N_A \gamma_{Si} \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} \sqrt{\frac{N_A}{M_S}} 2d_{PAH_i} \left(\frac{6M_S}{\pi \rho_S N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{T} N_S^{\frac{7}{6}} [\text{SOOT}]^{-\frac{1}{6}} [PAH_i] \quad (3.42)$$

$$R_{r,6} = 2.2 N_A \gamma_{Si} \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} \sqrt{\frac{N_A}{M_S}} d_{PAH_i}^2 \sqrt{T} N_S^{\frac{3}{2}} [\text{SOOT}]^{-\frac{1}{2}} [PAH_i] \quad (3.43)$$

mit $[\text{SOOT}] = \rho Y_S / M_S$. Die Reaktionsraten (3.38) bis (3.43) liegen nun in der Form (2.28) vor, was eine Implementierung nach den Beziehungen aus Abschnitt 2.1 ermöglicht. Die Stoßeffizienz γ_{Si} wird von den PAH-Kollisionen aus Abschnitt 3.2.2.3 übernommen und ist in Tabelle 3.3 angegeben.

3.2.3.5 Rußoxidation

Die Rußoxidation findet an der Partikeloberfläche statt und führt zum Abbau der Rußmasse und des Rußvolumens. Wie schon bei den Wachstumsreaktionen ändert auch dieser Vorgang die Anzahl der Rußpartikel nicht. Es gilt die folgende Reaktionsgleichung



In Reaktion (3.44) steht OX stellvertretend für die Oxidatoren OH und O₂. Als sauerstoffhaltiges Produkt wird nach Roth et al. [157] nur Kohlenstoffmonoxid (CO) berücksichtigt. Die Berechnung der Stöchiometriekoeffizienten erfolgt aus der Elementerhaltung der Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffatome. Analog zu den Oberflächenwachstumsreaktionen wird die Oxidationsrate mit der Partikeloberfläche aller Rußpartikel pro Volumeneinheit gebildet

$$R_r = \eta_{OX} f_{OX} k_f A_S [\text{OX}] \quad . \quad (3.45)$$

Hierin bezeichnet η_{OX} die Stoßeffizienz mit einem Oxidator und f_{OX} eine Korrekturfunktion zur genaueren Modellierung der Oxidationsrate. Im Fall der Oxidation durch O₂ wird die in der Literatur übliche Oxidationsrate nach Nagle et al. [133] verwendet

$$k_{f,O_2} = \frac{\omega_{NSC}}{M_S |\nu''_{SOOT} - \nu'_{SOOT}| [\text{O}_2]} \quad (3.46)$$

mit

$$\omega_{NSC} = 120 \left(\frac{k_A p_{O_2} \chi}{1 + k_Z p_{O_2}} + k_B p_{O_2} (1 - \chi) \right) \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] \quad (3.47)$$

$$\chi = \left(1 + \frac{k_T}{k_B p_{O_2}} \right)^{-1} \quad (3.48)$$

$$k_A = 20,00 e^{-05} \exp\left(\frac{-15098}{T}\right) \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{Pa m}^2 \text{ s}} \right] \quad (3.49)$$

$$k_B = 4,46 e^{-08} \exp\left(\frac{-7650}{T}\right) \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{Pa m}^2 \text{ s}} \right] \quad (3.50)$$

$$k_T = 1,51 e^{05} \exp\left(\frac{-48817}{T}\right) \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] \quad (3.51)$$

$$k_Z = 21,30 e^{-05} \exp\left(\frac{2063}{T}\right) \quad \left[\frac{1}{\text{Pa}} \right] \quad . \quad (3.52)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient (3.46) liegt nicht in Arrheniusform vor und ist neben der Temperatur auch vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und der Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2]$ abhängig. Der temperaturabhängige Verlauf von $k_{f,O_2} [\text{O}_2]$ ist für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke in Abbildung 3.6 dargestellt: Für einen festen Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} führt ein Temperaturanstieg zunächst zur Erhöhung des Geschwindigkeitskoeffizienten. Bei hohen Temperaturen dominiert jedoch laut Nagle et al. [133] der Alterungsprozess, der zur Abnahme der Anzahl aktiver Zentren auf der Oberfläche eines Rußpartikels und damit zur Reduktion des Geschwindigkeitskoeffizienten führt. Dieses Verhalten hat die Bildung eines lokalen Maximums zur Folge. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} steigt der Geschwindigkeitskoeffizient betragsmäßig an und sein Maximum verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Aufgrund dieser Abhängigkeit muss er bei Verwendung des aPDF-Ansatzes neben der Temperatur auch über dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} tabelliert werden. Für die Effizienz wird ein Wert von $\eta_{O_2} = 1$ vorgegeben. Aus einigen Veröffentlichungen [30, 107] geht hervor, dass die Oxidationsrate nach Nagle et al. [133] im niedrigen Temperaturbereich zu hoch ist. Da jedoch die O₂-Oxidation gegenüber der OH-Oxidation eine untergeordnete Rolle spielt [129, 137], wird

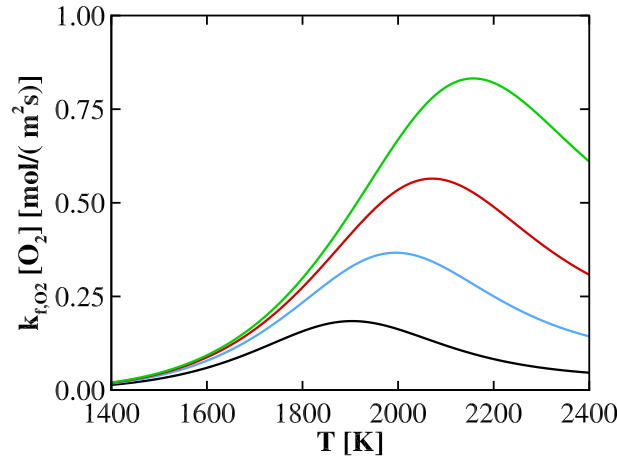


Abbildung 3.6: Geschwindigkeitskoeffizient der Rußoxidationsrate durch O_2 für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke [bar]: $p_{O_2} = 0,02$ (schwarz), $p_{O_2} = 0,05$ (blau), $p_{O_2} = 0,1$ (rot), $p_{O_2} = 0,2$ (grün).

diese Erkenntnis vernachlässigt und die Korrekturfunktion auf einen Wert von $f_{O_2} = 1$ gesetzt.

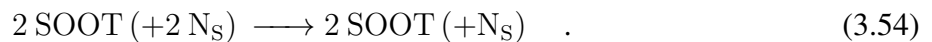
Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Oxidation durch OH wird derart gewählt, dass die Oxidationsrate mit derjenigen nach Fenimore et al. [50] übereinstimmt. Er ist in Tabelle 3.3 angegeben und als Funktion der Temperatur in Abbildung 3.7b dargestellt. Zudem wird eine Effizienz von $\eta_{OH} = 0,13$ nach Neoh et al. [137] vorgegeben. Einige Veröffentlichungen [68, 149, 150] weisen darauf hin, dass die Oxidationsrate nach Fenimore et al. [50] zu hoch angenommen wird. Da die besagte Oxidationsrate für den Hochtemperaturbereich formuliert wurde, beschränken Liu et al. [114] diese Beobachtung auf niedrige Temperaturen und dämpfen diese Rate entsprechend. In Anlehnung an die Arbeit von Liu et al. [114] wird daher eine temperaturabhängige Korrekturfunktion

$$f_{OH} = \left(1 + \exp\left(\frac{1605 \text{ K} - T}{40 \text{ K}}\right) \right)^{-1} \quad (3.53)$$

eingeführt, die einen Abfall der Rußoxidation im niedrigen Temperaturbereich bewirkt, ohne sie im Hochtemperaturbereich zu beeinflussen. Ihr Verlauf und ihr Einfluss auf die OH-Oxidationsrate ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Ihre Bedeutung für die korrekte Vorhersage von Ruß wird in Abschnitt 5.1 demonstriert.

3.2.3.6 Rußagglomeration

Bei der Agglomeration kollidieren zwei Rußpartikel und verschmelzen zu einem größeren. Dieser Prozess wird über folgende Reaktionsgleichung beschrieben



In Reaktion (3.54) wird berücksichtigt, dass sich der Rußmassenanteil Y_S infolge Agglomeration nicht ändert, die Rußteilchendichte N_S allerdings halbiert wird. Die Reaktionsrate lautet

$$R_r = \underbrace{C_{agg} N_A \beta_{SS}}_{k_f} N_S^2 \quad (3.55)$$

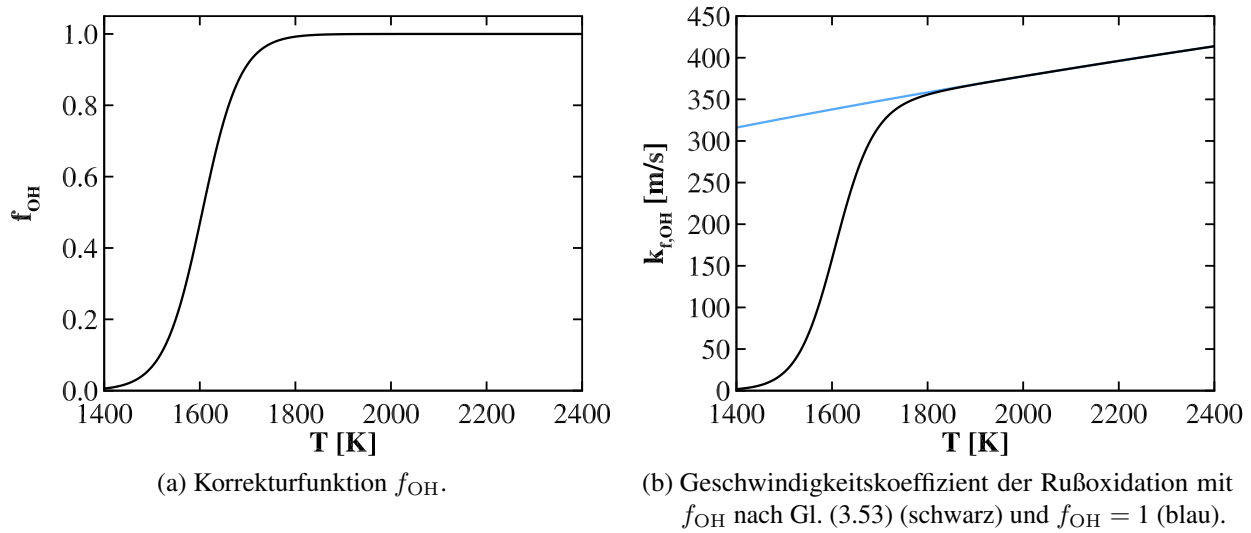


Abbildung 3.7: Rußoxidation durch OH.

mit der Modellkonstanten $C_{agg} = 3$ und der Stoßfrequenz

$$\beta_{SS} = \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} (2d_S)^2 \sqrt{\frac{2}{m_S}} \sqrt{T} \quad . \quad (3.56)$$

Durch Einsetzen der Beziehungen (3.17) und (3.18) erhält man schließlich die Reaktionsrate in Form der Gleichung (2.28)

$$R_r = 4\sqrt{2}C_{agg}N_A \sqrt{\frac{\pi k_B}{2}} \sqrt{\frac{N_A}{M_S}} \left(\frac{6M_S}{\pi \rho_S N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \sqrt{T} [\text{SOOT}]^{\frac{1}{6}} N_S^{\frac{11}{6}} \quad . \quad (3.57)$$

3.2.4 Zusammenfassung des Gasphasen- und Rußmodells

Unter Berücksichtigung aller Reaktionen, die in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.3 angegeben wurden, besteht das gesamte Modell für die Gasphase bis hin zum Ruß aus 119 Spezies und 1022 Reaktionen. Die Verteilung der Anzahl der Spezies und Reaktionen auf die einzelnen Untermodelle ist in Tabelle 3.2 angegeben.

| | Spezies | Reaktionen |
|----------------------|---------|------------|
| Gasphasenmechanismus | 114 | 850 |
| PAH-Modell | 3 | 133 |
| Rußmodell | 2 | 39 |
| gesamt | 119 | 1022 |

Tabelle 3.2: Reaktionsmechanismen.

In Tabelle 3.3 sind alle Modellparameter aufgeführt, die für die Berechnung der einzelnen Reaktionsraten aus den vorangegangenen Abschnitten notwendig sind. Sie sind in den Einheiten [mol, m, s, K] angegeben. Sofern nicht anderweitig erwähnt, wurden alle Ergebnisse dieser Arbeit mit dem angege-

benen Satz an Modellparametern erzeugt. Der vollständige Gasphasen- und Bildungsmechanismus der ersten PAH-Klasse wird in Anhang A zur Verfügung gestellt.

| | PAH-Modell | Rußmodell | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|--|---|--------|-------|-------|----------|-------------|----------|--------|----------|-------------|--------|---------|----------|-----|-----|-------|----------|-------------|------|-------|----------|-------------|--------|-------|--|----------|----------|----------|-------|----------|---|----|-------|----------|--------|-------|------------------|----------|--------|----|-------|----------|--------|---|------|-------------|--------|---|---|-------------|--------|---|---|
| Bildung | gemäß Anhang A.2 | gemäß PAH-Wachstum | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Wachstum durch Kondensation | <div>Hinreaktion:</div> <table><tr><td>C_xH_y</td><td>A</td><td>b</td><td>T_A</td></tr><tr><td>C_2H_2</td><td>$1,6e^{10}$</td><td>-1,33</td><td>3300</td></tr><tr><td>C_4H_2</td><td>$1,6e^{10}$</td><td>-1,33</td><td>2700</td></tr></table> <div>Rückreaktion:</div> <table><tr><td>C_xH_y</td><td>A</td><td>b</td><td>T_A</td></tr><tr><td>C_2H_2</td><td>$5,1e^{25}$</td><td>-2,2</td><td>54000</td></tr><tr><td>C_4H_2</td><td>$3,1e^{21}$</td><td>-2,8</td><td>47000</td></tr></table> | C_xH_y | A | b | T_A | C_2H_2 | $1,6e^{10}$ | -1,33 | 3300 | C_4H_2 | $1,6e^{10}$ | -1,33 | 2700 | C_xH_y | A | b | T_A | C_2H_2 | $5,1e^{25}$ | -2,2 | 54000 | C_4H_2 | $3,1e^{21}$ | -2,8 | 47000 | <table><tr><td>C_xH_y</td><td>A</td><td>b</td><td>T_A</td></tr><tr><td>C_2H_2</td><td>$1e^2$</td><td>0</td><td>16000</td></tr><tr><td>C_4H_2</td><td>$1e^2$</td><td>0</td><td>6040</td></tr><tr><td>C_6H_2</td><td>$1e^2$</td><td>0</td><td>4025</td></tr><tr><td>C_8H_2</td><td>$1e^2$</td><td>0</td><td>1510</td></tr><tr><td>$C_{10}H_2$</td><td>$1e^2$</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>$C_{12}H_2$</td><td>$1e^2$</td><td>0</td><td>0</td></tr></table> | C_xH_y | A | b | T_A | C_2H_2 | $1e^2$ | 0 | 16000 | C_4H_2 | $1e^2$ | 0 | 6040 | C_6H_2 | $1e^2$ | 0 | 4025 | C_8H_2 | $1e^2$ | 0 | 1510 | $C_{10}H_2$ | $1e^2$ | 0 | 0 | $C_{12}H_2$ | $1e^2$ | 0 | 0 |
| | C_xH_y | A | b | T_A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C_2H_2 | $1,6e^{10}$ | -1,33 | 3300 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C_4H_2 | $1,6e^{10}$ | -1,33 | 2700 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C_xH_y | A | b | T_A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C_2H_2 | $5,1e^{25}$ | -2,2 | 54000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C_4H_2 | $3,1e^{21}$ | -2,8 | 47000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C_xH_y | A | b | T_A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C_2H_2 | $1e^2$ | 0 | 16000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C_4H_2 | $1e^2$ | 0 | 6040 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C_6H_2 | $1e^2$ | 0 | 4025 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C_8H_2 | $1e^2$ | 0 | 1510 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $C_{10}H_2$ | $1e^2$ | 0 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $C_{12}H_2$ | $1e^2$ | 0 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Wachstum durch PAH-Kollision | gemäß Gleichung (3.10) mit $\gamma_{ij} = 2,5e^{-3} T^{-0,5} \exp\left(\frac{-2500}{T}\right)$ | gemäß Gleichung (3.34) mit $\gamma_{Si} = 2,5e^{-3} T^{-0,5} \exp\left(\frac{-2500}{T}\right)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oxidation | <table><tr><td>OX</td><td>OXp</td><td>A</td><td>b</td><td>T_A</td></tr><tr><td>O_2</td><td>CO & HCO</td><td>$1e^5$</td><td>0</td><td>3700</td></tr><tr><td>HO_2</td><td>CO & OH</td><td>$1e^7$</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>O</td><td>HCCO</td><td>$2e^7$</td><td>0</td><td>21000</td></tr><tr><td>O</td><td>CO</td><td>$1e^8$</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>OH</td><td>CH_2CO</td><td>$1,3e^7$</td><td>0</td><td>5300</td></tr></table> | OX | OXp | A | b | T_A | O_2 | CO & HCO | $1e^5$ | 0 | 3700 | HO_2 | CO & OH | $1e^7$ | 0 | 0 | O | HCCO | $2e^7$ | 0 | 21000 | O | CO | $1e^8$ | 0 | 0 | OH | CH_2CO | $1,3e^7$ | 0 | 5300 | <table><tr><td>OX</td><td>A</td><td>b</td><td>T_A</td></tr><tr><td>O_2</td><td colspan="3">gemäß Gl. (3.46)</td></tr><tr><td>OH</td><td>8,447</td><td>0,5</td><td>0</td></tr></table> | OX | A | b | T_A | O_2 | gemäß Gl. (3.46) | | | OH | 8,447 | 0,5 | 0 | | | | | | | | | | |
| | OX | OXp | A | b | T_A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | O_2 | CO & HCO | $1e^5$ | 0 | 3700 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | HO_2 | CO & OH | $1e^7$ | 0 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | O | HCCO | $2e^7$ | 0 | 21000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | O | CO | $1e^8$ | 0 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| OH | CH_2CO | $1,3e^7$ | 0 | 5300 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| OX | A | b | T_A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| O_2 | gemäß Gl. (3.46) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| OH | 8,447 | 0,5 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Agglomeration | | gemäß Gleichung (3.57) mit $C_{agg} = 3$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabelle 3.3: Modellparameter des PAH- und Rußmodells in den Einheiten mol, m, s, K.

4 Validierung an Stoßrohrexperimenten

Die Reaktionskinetik verschiedener Brennstoffe kann an Stoßrohrexperimenten ausführlich untersucht werden. Hierbei steht neben dem Abbau des Brennstoffs, die Bildung wichtiger Haupt- und Zwischenprodukte sowie die Rußbildung selbst im Vordergrund des Interesses. Stoßrohre bieten dabei den Vorteil, dass in ihnen sehr hohe Drücke und Temperaturen erzeugt und somit die Betriebsbedingungen realer Gasturbinenbrennkammern abgebildet werden können. Zudem lässt sich ein weiter Temperaturbereich abdecken, was Untersuchungen des Temperatureinflusses auf die Reaktionskinetik ermöglicht. Im Hinblick auf die Formulierung und Validierung eines Rußmodells ist die geringe Rechenzeit bei der Simulation von Stoßrohrexperimenten ein nennenswerter Vorteil. Diese erlaubt zum einen ausführliche Parameterstudien und zum anderen die gezielte Untersuchung einzelner kinetischer Einflüsse. Aus diesen Gründen wurden in der Vergangenheit zahlreiche experimentelle und numerische Studien an Stoßrohren durchgeführt [1–3, 33, 69, 70, 72, 89, 119, 120, 135, 136, 175–178, 191]. Die Datensätze hieraus eignen sich für die Validierung des aktuellen Rußmodells. In den angegebenen Quellen werden entweder Spezies- oder Rußkonzentrationen als Funktion der anfänglichen Stoßrohrtemperatur gemessen. Veröffentlichungen zu Stoßrohrexperimenten mit simultaner Messung beider Größen sind nicht bekannt. Dementsprechend erfolgt die Validierung des Rußmodells in zwei Schritten: Zunächst wird die korrekte Abbildung der Gasphasenkinetik an Experimenten mit Speziesmessungen sichergestellt. Anschließend wird an entsprechenden Experimenten die Rußvorhersage geprüft und einzelne Untermechanismen der Rußbildung untersucht. Das Stoßrohr wird dabei als nulldimensionaler Reaktor unter isochor-adiabten Bedingungen behandelt. In den Abschnitten 4.1 - 4.3 werden derartige Untersuchungen für kurzkettige, langkettige und aromatische Kohlenwasserstoffe durchgeführt. In Abschnitt 4.4 werden sie auf Kohlenwasserstoffgemische und einen Ersatzbrennstoff für Jet A1 erweitert.

4.1 Pyrolyse und Oxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe

Die Arbeiten von Skinner et al. [178] und Hidaka et al. [69, 70] untersuchen die Reaktionskinetik während der Pyrolyse und Oxidation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe CH_4 , C_2H_2 und C_2H_4 . Hierfür liegen Messwerte für die Konzentrationen einzelner Spezies vor. Die Betriebsbedingungen, unter denen diese Experimente durchgeführt wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Das Rußverhalten dieser Brennstoffe wurde in den Arbeiten von Vlasov et al. [191], Kellerer et al. [89] und Agafonov et al. [1] analysiert. Die Betriebsbedingungen hierzu sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Vorhersage der Spezieskonzentrationen

Testfall S01a. In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse für den Testfall S01a dargestellt. Als Hauptprodukt wird H_2 ermittelt, aber auch geringe Mengen C_2H_2 , C_2H_4 und C_2H_6 sind vorhanden. Die

| Bezeichnung | Brennstoffgemisch | Betriebsbedingungen | Quelle |
|-------------|---|--|--------|
| S01a | CH ₄ / Ar | $p = 5 \text{ bar}$, $T = 1400 - 1800 \text{ K}$, $X_{\text{CH}_4} = 12 \%$, $\tau = 1,5 \text{ ms}$ | [178] |
| S01b | CH ₄ / O ₂ / Ar | $p = 5 \text{ bar}$, $T = 1200 - 1800 \text{ K}$, $X_{\text{CH}_4} = 12 \%$, $X_{\text{O}_2} = 2 - 8 \%$, $\tau = 1,5 \text{ ms}$ | [178] |
| S01c | C ₂ H ₂ / Ar | $p = 1,1 - 2,6 \text{ bar}$, $T = 1400 - 2200 \text{ K}$, $X_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2,5 - 4 \%$, $\tau = 0,81 - 2,5 \text{ ms}$ | [69] |
| S01d | C ₂ H ₂ / O ₂ / Ar | $p = 0,75 - 2,9 \text{ bar}$, $T = 1000 - 2200 \text{ K}$, $X_{\text{C}_2\text{H}_2} = 4 \%$, $X_{\text{O}_2} = 0,4 - 2 \%$, $\tau = 0,3 - 4,2 \text{ ms}$ | [69] |
| S01e | C ₂ H ₄ / Ar | $p = 1,4 - 4,2 \text{ bar}$, $T = 1000 - 2000 \text{ K}$, $X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 6 \%$, $\tau = 1,24 - 1,93 \text{ ms}$ | [70] |
| S01f | C ₂ H ₄ / O ₂ / Ar | $p = 1,4 - 4,2 \text{ bar}$, $T = 1000 - 2000 \text{ K}$, $X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,6 \%$, $X_{\text{O}_2} = 0,3 \%$, $\tau = 1,39 - 2,66 \text{ ms}$ | [70] |

Tabelle 4.1: Überblick der Stoßrohrexperimente mit kurzketigen Kohlenwasserstoffen bei Messung von Spezieskonzentrationen.

| Bezeichnung | Brennstoffgemisch | Betriebsbedingungen | Quelle |
|-------------|---|---|--------|
| R01a | CH ₄ / Ar | $p = 25 - 55 \text{ bar}$, $T = 1400 - 2600 \text{ K}$, $[C] = 3 - 6,4 \text{ mol/m}^3$, $\tau = 1,5 \text{ ms}$ | [191] |
| R01b | CH ₄ / O ₂ / Ar | $p = 40 \text{ bar}$, $T = 1400 - 2400 \text{ K}$, $[C] = 7,8 \text{ mol/m}^3$, $\Phi = 5$, $\tau = 2 \text{ ms}$ | [89] |
| R01c | C ₂ H ₂ / Ar | $p = 57 \text{ bar}$, $T = 1400 - 2600 \text{ K}$, $[C] = 0,9 - 3,8 \text{ mol/m}^3$, $\tau = 1,5 \text{ ms}$ | [191] |
| R01d | C ₂ H ₂ / H ₂ / Ar | $p = 60 \text{ bar}$, $T = 1400 - 2600 \text{ K}$, $[C] = 1 - 2 \text{ mol/m}^3$, $[H_2] = 0 - 2 \text{ mol/m}^3$, $\tau = 1,5 \text{ ms}$ | [191] |
| R01e | C ₂ H ₄ / Ar | $p = 50 \text{ bar}$, $T = 1400 - 2600 \text{ K}$, $[C] = 4 - 7,4 \text{ mol/m}^3$, $\tau = 1,5 \text{ ms}$ | [191] |
| R01f | C ₂ H ₄ / O ₂ / Ar | $p = 3 - 4,5 \text{ bar}$, $T = 1600 - 2200 \text{ K}$, $X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 5 \%$, $X_{\text{O}_2} = 1,5 \%$, $\tau = 1,5 \text{ ms}$ | [1] |

Tabelle 4.2: Überblick der Stoßrohrexperimente mit kurzketigen Kohlenwasserstoffen bei Messung von Rußkonzentrationen.

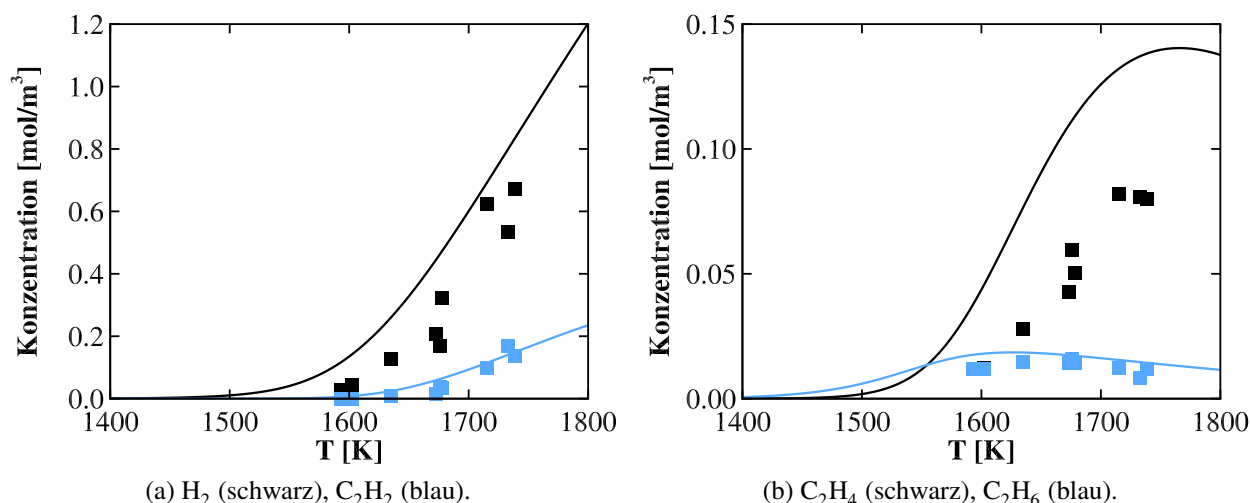


Abbildung 4.1: Testfall S01a. Experiment [178] (Symbole), Simulation (Linien).

Simulation gibt das Experiment im Hinblick auf die Beträge der Konzentration sowie deren Verlauf über der Temperatur gut wieder. Lediglich das C_2H_4 -Profil wird um ca. das Doppelte zu hoch wiedergegeben, was angesichts der geringen Konzentration immer noch in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist.

Testfall S01b. Abbildung 4.2 stellt die Simulationsergebnisse des Testfalls S01b den entsprechenden Messwerten gegenüber. Für das CH_4/O_2 -Gemisch mit 2 % Sauerstoffanteil läuft die Reaktion langsam ab, was sich in einem leichten, gleichmäßigen Abfall der Brenn- und Sauerstoffkonzentration über der Temperatur äußert. Erhöht man den Sauerstoffanteil hingegen auf 8%, ist eine spontane Zündung bei einer Temperatur von $T = 1460$ K zu beobachten. Bei dieser Temperatur ist die Verweilzeit des Gemisches hinter der Stoßwelle erstmals größer als die Zündverzugszeit. Die Zündung führt zu einem schlagartigen Abbau der Edukte sowie einer ebenso schnellen Bildung der Verbrennungsprodukte. Oberhalb der Zündtemperatur ist die Reaktionskinetik sehr schnell und bereits bei Temperaturen von $T \geq 1500$ K wird chemisches Gleichgewicht erreicht. Die Produkte H_2 , H_2O und CO haben hier einen konstanten Verlauf über der Temperatur. Leider sind keine Messwerte vorhanden, die die Simulation in dem Hochtemperaturbereich bestätigen. Dennoch vermag das Modell die Verbrennungsvorgänge beider CH_4/O_2 -Gemische in guter Übereinstimmung mit dem Experiment wiederzugeben. Diese Beobachtung gilt neben dem Abbau von CH_4 und O_2 auch für die Produktion von H_2 , H_2O und CO . Die gute Vorhersage der langsamen als auch der schnellen Reaktionskinetik demonstriert die vielseitige Anwendbarkeit des Modells.

Testfall S01c. Ergebnisse der Simulation des Testfalls S01c sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Bei einem C_2H_2 -Anteil von 2,5 % (Abb. 4.3a) gibt die Simulation die experimentellen Verläufe im Hinblick auf den Abbau von C_2H_2 und die Produktion des Polyins C_4H_2 hervorragend wieder. Der Verlauf des längerkettigen Polyins C_6H_2 wird qualitativ gut abgebildet, betragsmäßig jedoch zu gering berechnet. Diese Abweichung ist auf die geringe Konzentration höherer Polyine bei Verbrennungsvorgängen zurückzuführen [4], die eine genaue Vorhersage durch Reaktionsmechanismen erschwert. Im Fall eines C_2H_2 -Anteil von 4 % (Abb. 4.3b) liegen nur Messwerte für Temperaturen unterhalb von 1800 K vor. In diesem Bereich sagt die Simulation die experimentellen Verläufe von

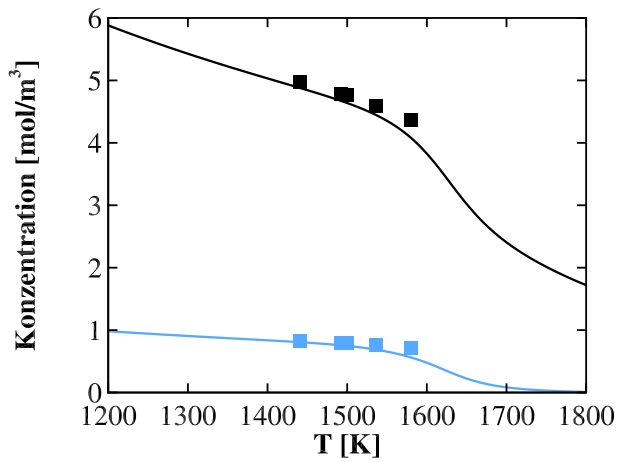
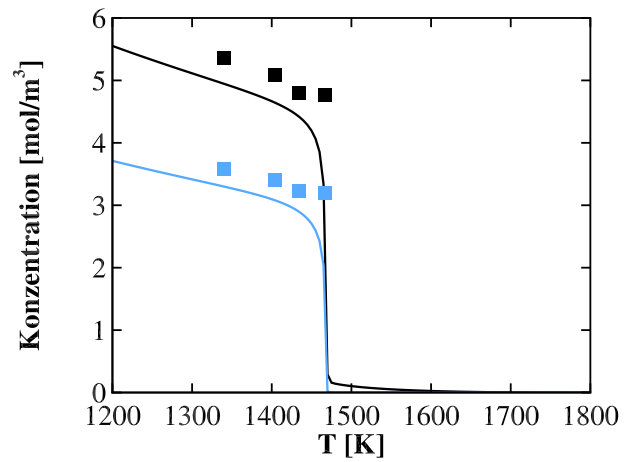
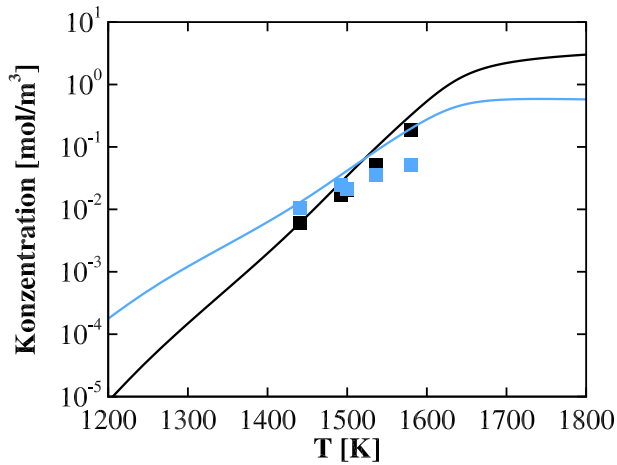
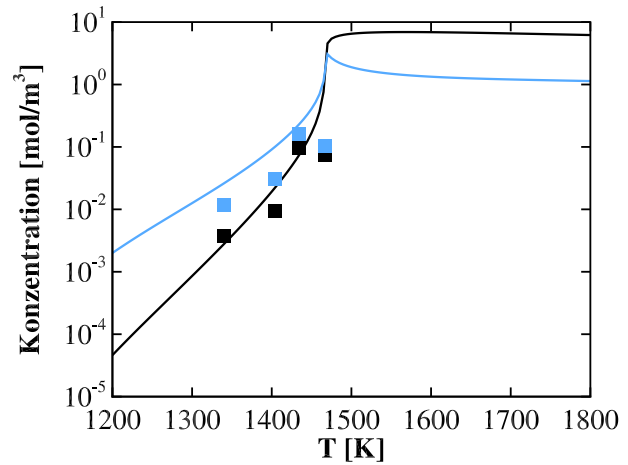
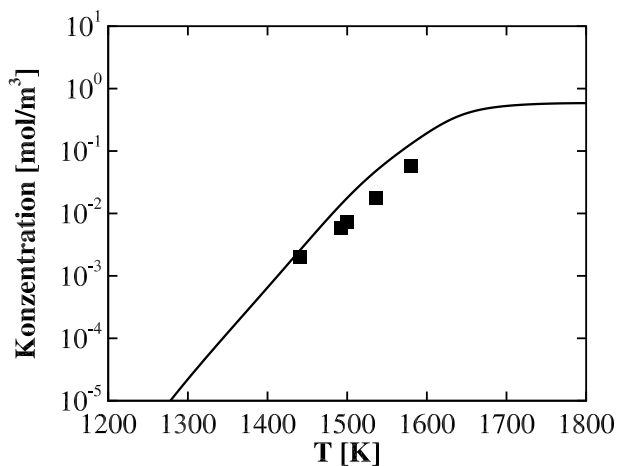
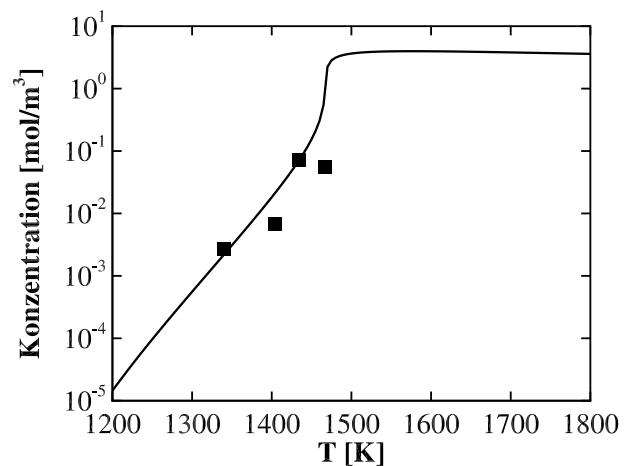
(a) $X_{\text{O}_2} = 2\%$. CH_4 (schwarz), O_2 (blau).(b) $X_{\text{O}_2} = 8\%$. CH_4 (schwarz), O_2 (blau).(c) $X_{\text{O}_2} = 2\%$. H_2 (schwarz), H_2O (blau).(d) $X_{\text{O}_2} = 8\%$. H_2 (schwarz), H_2O (blau).(e) $X_{\text{O}_2} = 2\%$. CO .(f) $X_{\text{O}_2} = 8\%$. CO .

Abbildung 4.2: Testfall S01b. Experiment [178] (Symbole), Simulation (Linien).

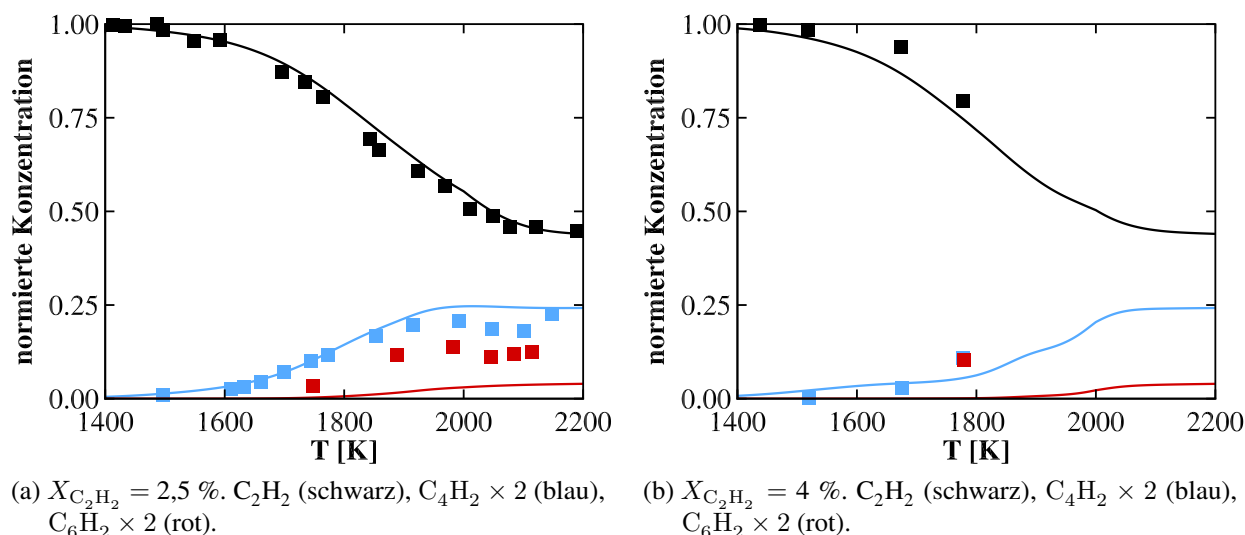
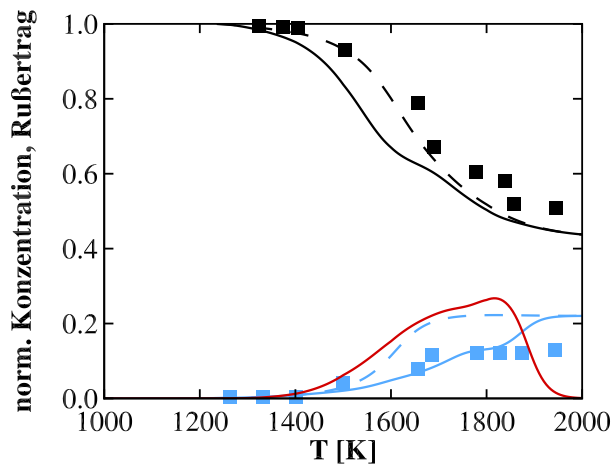


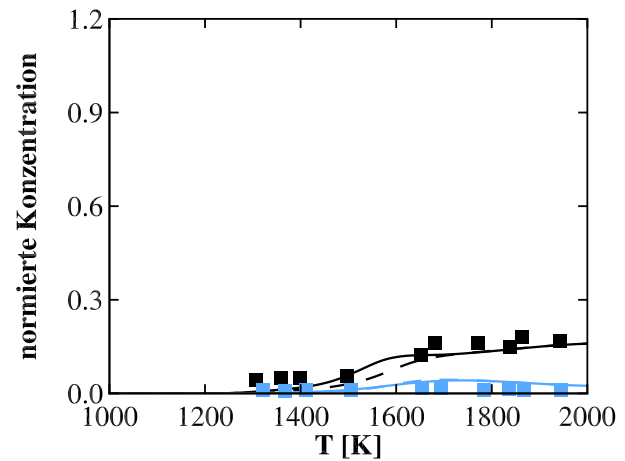
Abbildung 4.3: Testfall S01c. Experiment [69] (Symbole), Simulation (Linien). Alle Werte sind auf die Ausgangskonzentration des Brennstoffs normiert.

C_2H_2 und C_4H_2 sehr gut voraus, die berechnete Konzentration von C_6H_2 ist hingegen erneut zu gering.

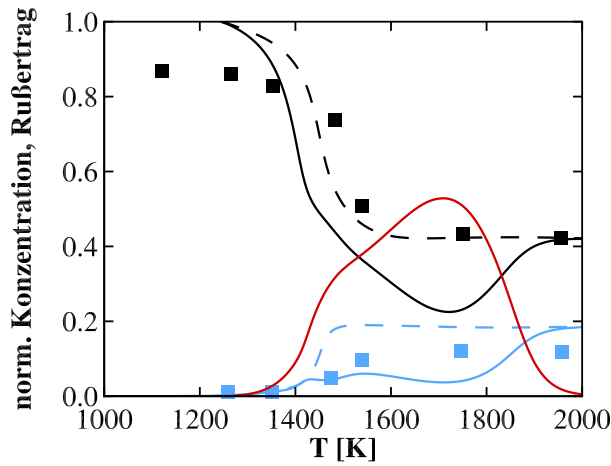
Testfall S01d. Abbildung 4.4 zeigt Simulationen des Testfalls S01d für Sauerstoffanteile von 0,4, 1 und 2 %. Alle Ergebnisse sind auf die Ausgangskonzentration des Brennstoffs C_2H_2 normiert. Für den Fall mit 0,4 % Sauerstoff erzielt die Simulation eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Verläufe von C_2H_2 und C_4H_2 , aber insbesondere auch jene der sauerstoffhaltigen Spezies CO und CO_2 werden gut wiedergegeben. Letztere deuten an, dass der Abbrand von O_2 , dessen Verlauf experimentell nicht bestimmt wurde, ebenfalls korrekt abgebildet wird. Die beiden Fälle mit den höheren Sauerstoffanteilen (1 bzw. 2 %) zeigen jedoch zwei Auffälligkeiten: Zunächst wird im Experiment beobachtet, dass bereits bei niedrigen Temperaturen ($T \leq 1400$ K) Brennstoff umgesetzt wird und CO als Hauptprodukt entsteht. Dieses Verhalten wird vom Modell nicht wiedergegeben. Mögliche Ursachen hierfür können fehlende Reaktionen im Gasphasenmechanismus für den Niedertemperaturbereich oder aber Unsicherheiten in den experimentellen Randbedingungen sein. Die zweite Auffälligkeit bezieht sich auf die Verläufe von C_2H_2 . Obwohl die experimentell bestimmte Zündung und die Spezieskonzentrationen im Hochtemperaturbereich ($T \geq 1700$ K) gut von der Simulation vorhergesagt werden, zeigen die berechneten Verläufe Minima im Bereich zwischen 1500 und 1700 K, welche im Experiment nicht beobachtet wurde. Selbige sind auch in den C_4H_2 -Verläufen vorhanden, wenn auch weniger stark ausgeprägt. Da sowohl C_2H_2 als auch C_4H_2 wichtige Spezies im PAH- und Rußwachstum sind, liegt die Vermutung nahe, dass die Bildung der Minima aus der Wechselwirkung mit den Untermodellen für die PAH- und Rußchemie stammt. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 4.4 zusätzlich der Rußertrag über der Temperatur dargestellt. Der Rußertrag beschreibt einen glockenförmigen Verlauf. Aus den Abbildungen 4.4c und 4.4e wird offensichtlich, dass der Verlauf des Rußertrags mit dem Verlauf der C_2H_2 - und C_4H_2 -Konzentration in Zusammenhang steht. Insbesondere tritt das jeweilige Maximum des Rußertrags an den Stellen des C_2H_2 - bzw. C_4H_2 -Minimums auf. Diese Beobachtung führt zu der Schlussfolgerung, dass das Wachstum der PAHs und Rußpartikel mit einem erhöhten Verbrauch der Spezies C_2H_2 und C_4H_2



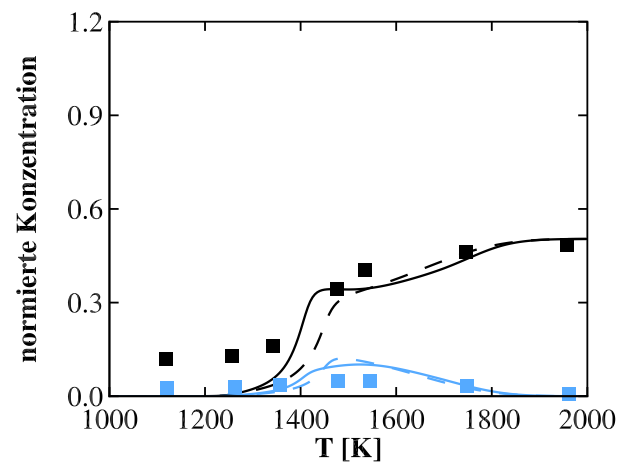
(a) $X_{O_2} = 0,4 \%$. C_2H_2 (schwarz), $C_4H_2 \times 2$ (blau), Rußertrag (rot).



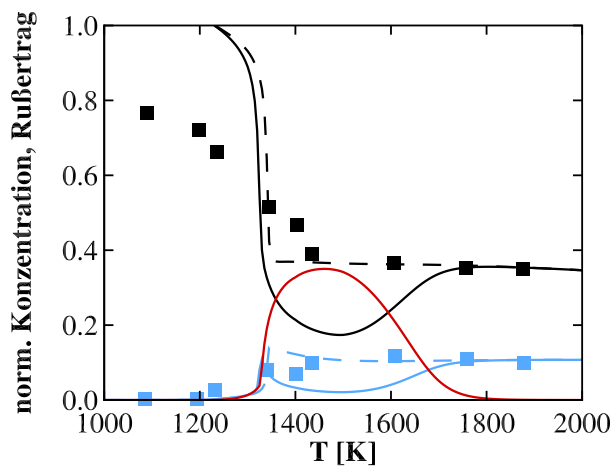
(b) $X_{O_2} = 0,4 \%$. CO (schwarz), $CO_2 \times 2$ (blau).



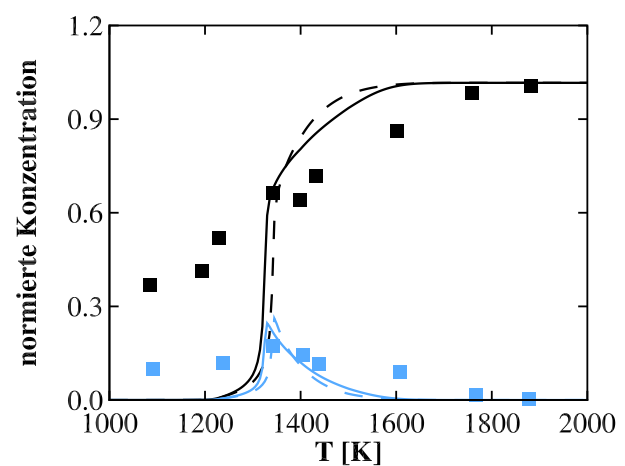
(c) $X_{O_2} = 1 \%$. C_2H_2 (schwarz), $C_4H_2 \times 2$ (blau), Rußertrag (rot).



(d) $X_{O_2} = 1 \%$. CO (schwarz), $CO_2 \times 2$ (blau).



(e) $X_{O_2} = 2 \%$. C_2H_2 (schwarz), $C_4H_2 \times 2$ (blau), Rußertrag (rot).



(f) $X_{O_2} = 2 \%$. CO (schwarz), $CO_2 \times 2$ (blau).

Abbildung 4.4: Testfall S01d. Experiment [69] (Symbole), Simulation mit aktuellem Modell (durchgezogene Linien) und deaktiviertem PAH- und Rußmodell (gestrichelte Linien). Alle Werte sind auf die Ausgangskonzentration des Brennstoffs normiert.

einhergeht. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4.4 zusätzliche Simulationen mit deaktiviertem PAH- und Rußmodell dargestellt. In diesem Fall sind die Minima in den Verläufen von C_2H_2 und C_4H_2 nicht zu beobachten und die Simulationen geben die Experimente sehr gut wieder. Die beschriebenen Abweichungen weisen auf eine Schwachstelle des Modells hin. Diese ist jedoch schwierig zu vermeiden, da der verwendete Gasphasenmechanismus in seiner ursprünglichen Form ohne Rußmodell formuliert und nur an schwach rußenden Flammen validiert wurde [182]. Die angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten berücksichtigen demzufolge die Wechselwirkung mit dem Rußmodell nicht. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass das Modell für diesen Testfall einfach zu viel Ruß vorhersagt. Dieser Punkt ist mangels entsprechender Rußmessungen jedoch schwierig zu beweisen. Weiterhin ist auffällig, dass beim Testfall mit $X_{O_2} = 0,4 \%$ der Einfluss der Rußbildung auf den C_2H_2 - und C_4H_2 -Verlauf vernachlässigbar gering ist. Dies liegt daran, dass hier die Umsetzung von C_2H_2 zu Verbrennungsprodukten und damit auch die Rußbildung langsam abläuft. Dadurch nimmt das Maximum des Rußertrags mit 0,27 nur einen geringen Wert an und tritt erst bei einer Temperatur von 1840 K auf. Bei $X_{O_2} = 1 \%$ verläuft die C_2H_2 -Verbrennung und die Bildung von Ruß schon deutlich schneller, was sich in einem höheren und zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Maximalwert für den Rußertrag äußert (0,53 bei 1720 K). Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffanteils auf $X_{O_2} = 2 \%$ beschleunigt die Verbrennung von C_2H_2 erneut. Dies kann insbesondere an dem steilen Abfall der C_2H_2 -Konzentration beobachtet werden. In diesem Fall bildet sich das Maximum des Rußertrags bereits bei 1470 K. Der höhere Sauerstoffanteil unterdrückt nun aber die Bildung von PAHs und Rußpartikeln, sodass der Rußertrag einen Wert von 0,35 nicht überschreitet, der in etwa jenem vom Testfall mit $X_{O_2} = 0,4 \%$ entspricht. Folglich ist nicht allein der Rußertragbetrag entscheidend für die Ausprägung der Wechselwirkung zwischen Gasphasen- und Rußchemie, sondern vielmehr der Temperaturbereich, in dem er signifikante Werte annimmt. Zusammenfassend lässt sich beobachten, dass die Wechselwirkung auf den Bereich $1300 \text{ K} \leq T \leq 1900 \text{ K}$ beschränkt ist und bei höheren Temperaturen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ergänzend soll noch erwähnt werden, dass die berechneten Verläufe der Spezies CO und CO_2 nicht von der beschriebenen Wechselwirkung betroffen sind und für alle Testfälle gut mit den Experimenten übereinstimmen.

Testfall S01e. Die Simulationsergebnisse des Testfalls S01e sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Alle Ergebnisse sind auf die Ausgangskonzentration des Brennstoffs C_2H_4 normiert. Abbildung 4.5 zeigt, dass C_2H_2 ein Hauptprodukt der C_2H_4 -Pyrolyse ist, dessen Verlauf über der Temperatur gut von der Simulation wiedergegeben wird. Als weiteres Produkt wird CH_4 identifiziert, dessen Verlauf trotz der geringen Konzentrationen gut mit dem Experiment übereinstimmt.

Testfall S01f. In Abbildung 4.6 sind die Ergebnisse des Testfalls S01f dargestellt, die ebenfalls auf die Ausgangskonzentration von C_2H_4 normiert sind. Der Abbau des Brennstoffs wird von der Simulation bis zu einer Temperatur von 1400 K gut beschrieben. Für höhere Temperaturen hingegen ist die berechnete Brennstoffkonzentration niedriger als im Experiment. Solch ein Verhalten deutet auf eine zu schnelle Reaktionskinetik im besagten Temperaturbereich hin. Diese Annahme wird durch entsprechend höhere Konzentrationen von CH_4 , CO und CO_2 in diesem Bereich bestätigt. Derartige Abweichungen sind auf Unsicherheiten im Reaktionsmechanismus zurückzuführen. In

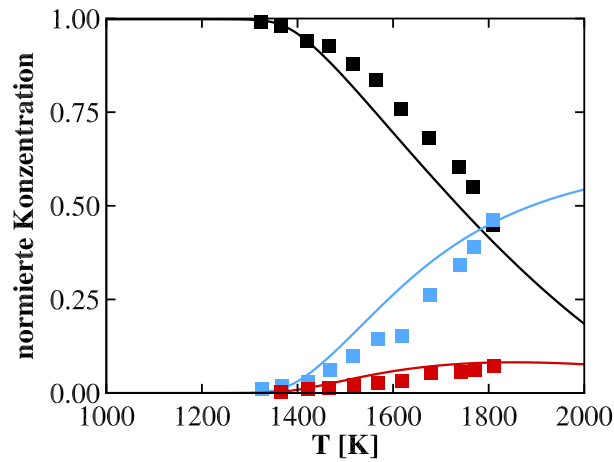
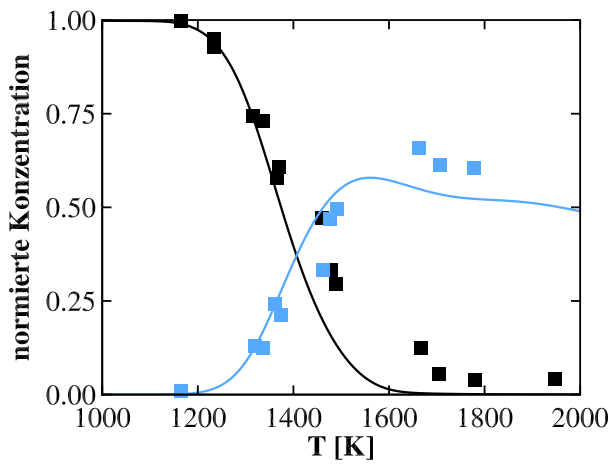
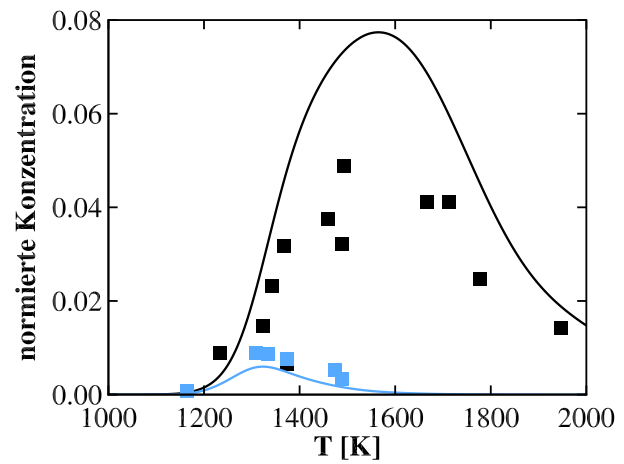


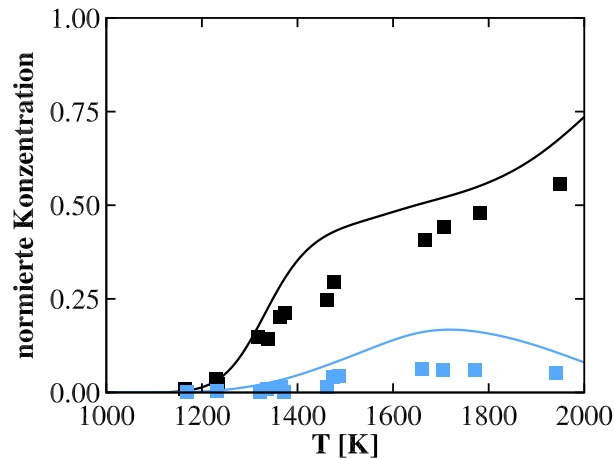
Abbildung 4.5: Testfall S01e. Experiment [70] (Symbole), Simulation (Linien). C_2H_4 (schwarz), C_2H_2 (blau), $\text{CH}_4 \times 4$ (rot). Alle Werte sind auf die Ausgangskonzentration des Brennstoffs normiert.



(a) C_2H_4 (schwarz), C_2H_2 (blau).



(b) CH_4 (schwarz), C_2H_6 (blau).



(c) CO (schwarz), $\text{CO}_2 \times 2$ (blau).

Abbildung 4.6: Testfall S01f. Experiment [70] (Symbole), Simulation (Linien). Alle Werte sind auf die Ausgangskonzentration des Brennstoffs normiert.

dem vorliegenden Fall sind sie jedoch recht gering und es wird insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erzielt, was insbesondere an den Verläufen von C_2H_2 und C_2H_6 deutlich wird.

Vorhersage der Rußerträge

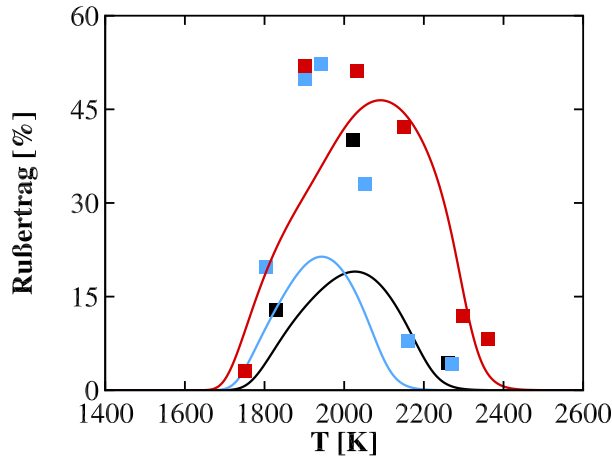
In Abbildung 4.7 sind die berechneten Rußerträge aller Testfälle aus Tabelle 4.2 dargestellt. Die Rußerträge zeigen einen glockenförmigen Verlauf über der Temperatur, der aus dem Zusammenspiel von Bildung, Wachstum und PAH-Zerfall resultiert: Auf dem aufsteigendem Ast dominieren die Bildungs- und Wachstumsreaktionen, eine Temperaturerhöhung führt in diesem Bereich zu einem Anstieg der Rußkonzentration. Im Gegensatz dazu ist der abfallende Ast vom Zerfall der PAHs zu kleineren Molekülen geprägt, der mit steigender Temperatur zunimmt und damit zu einem Abfall der Rußkonzentration führt. Für alle Testfälle gibt die Simulation die experimentellen Verläufe der Rußerträge qualitativ gut wieder.

Testfall R01a. Abbildung 4.7a zeigt die Ergebnisse des Testfalls R01a für verschiedene Kohlenstoffkonzentrationen. Wie eingangs erwähnt, gibt die Simulation die Verläufe der Rußerträge über der Temperatur in qualitativer Hinsicht gut wieder. Dies gilt hier insbesondere für die Positionen der Rußertragsmaxima, die den experimentellen Werten entsprechen. Bei einer Kohlenstoffkonzentration von $[C] = 6,4 \text{ mol/m}^3$ wird zudem eine gute betragsmäßige Übereinstimmung erzielt. Bei geringeren Konzentrationen sind die Rußerträge hingegen zu gering, wobei die Abweichungen hierbei ca. 60 % betragen.

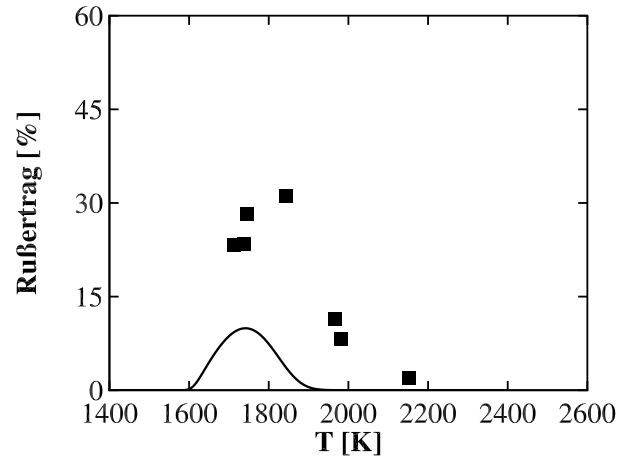
Testfall R01b. Der Testfall R01b ist in Abbildung 4.7b dargestellt. Das Maximum des Rußertrags tritt bereits bei geringeren Temperaturen als im Experiment auf. Außerdem liegt sein Betrag um 67 % unterhalb des experimentellen Wertes. Angesichts der Unsicherheiten bei der experimentellen Bestimmung sowie Modellierung der Rußerträge handelt es sich trotz dieser Abweichungen um eine gute Übereinstimmung.

Testfall R01c. In Abbildung 4.7c sind die Ergebnisse des Testfalls R01c dargestellt. Für alle Kohlenstoffkonzentrationen sagt die Simulation sowohl die Beträge als auch die Verläufe der Rußerträge in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment voraus. Das ist insofern bemerkenswert, als sich zum einen die Maximalwerte der Rußerträge sehr unterscheiden (40 - 85 %) und zum anderen Ruß selbst bei hohen Temperaturen (2200 K) noch in großen Mengen vorhanden ist. Wie schon bei Testfall R01a beobachtet, gibt die Simulation auch in diesem Fall das Rußverhalten bei einer Variation der Kohlenstoffkonzentration sehr gut wieder.

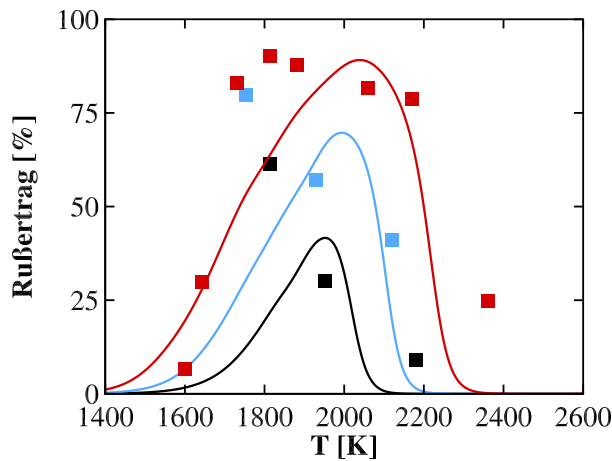
Testfall R01d. Abbildung 4.7d zeigt die Ergebnisse des Testfalls R01d, bei dem neben reinem C_2H_2 auch Gemische aus C_2H_2 und H_2 untersucht werden. Bei der Pyrolyse des reinen C_2H_2 wird sowohl im Experiment als auch in der Simulation der betragsmäßig höchste Wert von 62 bzw. 90 % für den Rußertrag erreicht. Verwendet man hingegen ein Gemisch mit $[C_2H_2] = 1 \text{ mol/m}^3$ und $[H_2] = 1 \text{ mol/m}^3$ so sinkt der maximale Rußertrag auf 37 % im Experiment und auf 38 % in der Simulation. Wird das C_2H_2/H_2 -Verhältnis beibehalten, die Konzentration jedoch jeweils auf 2 mol/m^3 erhöht, so steigt der maximale Rußertrag wieder auf 42 % im Experiment und auf 65 % in der Simulation. Für die reine C_2H_2 -Pyrolyse sagt die Simulation gegenüber dem Experiment einen zu hohen Rußertrag voraus, dessen Maximum sich zudem bei höheren Temperaturen befindet. Für das C_2H_2/H_2 -Gemisch mit einer Konzentration von jeweils 1 mol/m^3 werden hingegen sowohl die Position als auch der Betrag des Maximums gut wiedergegeben. Werden die C_2H_2 - und H_2 -Konzentration auf jeweils



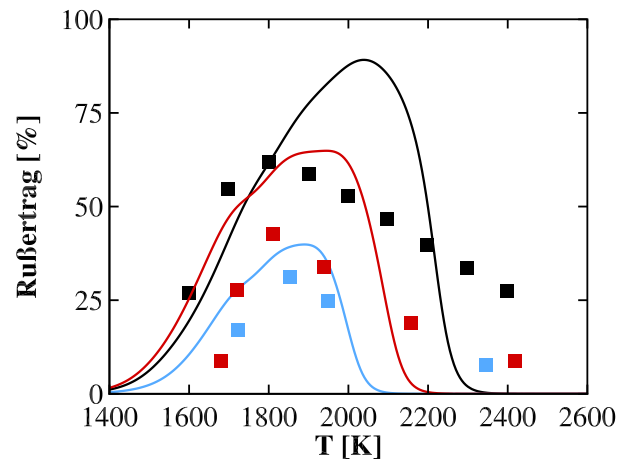
(a) Testfall R01a mit Variation des Drucks [bar] und der Kohlenstoffkonzentration $[\text{mol}/\text{m}^3]$: $p = 25$, $[C] = 3$ (schwarz), $p = 55$, $[C] = 3,4$ (blau), $p = 55$, $[C] = 6,4$ (rot).



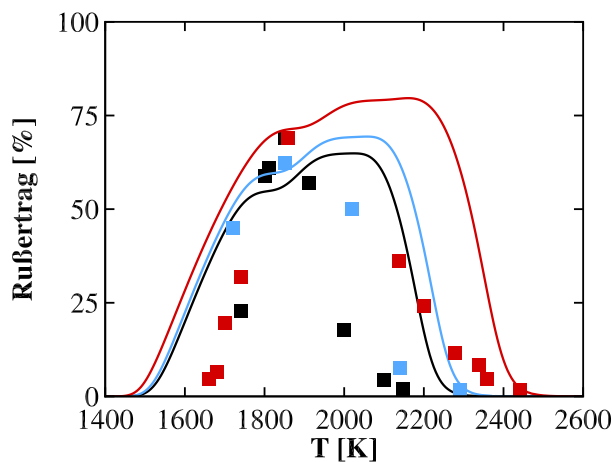
(b) Testfall R01b.



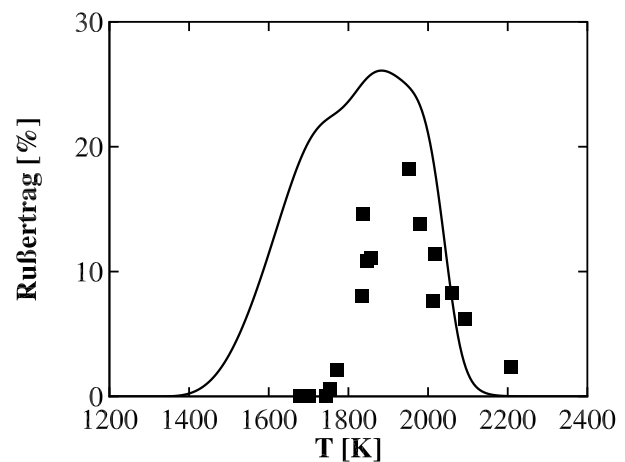
(c) Testfall R01c mit Variation der Kohlenstoffkonzentration $[\text{mol}/\text{m}^3]$: $[C] = 0,9$ (schwarz), $[C] = 1,7$ (blau), $[C] = 3,8$ (rot).



(d) Testfall R01d mit Variation der Acetylen- und Wasserstoffkonzentration $[\text{mol}/\text{m}^3]$: $[C_2H_2] = 1,9$, $[H_2] = 0$ (schwarz), $[C_2H_2] = 1$, $[H_2] = 1$ (blau), $[C_2H_2] = 2$, $[H_2] = 2$ (rot).



(e) Testfall R01e mit Variation der Kohlenstoffkonzentration $[\text{mol}/\text{m}^3]$: $[C] = 4$ (schwarz), $[C] = 4,7$ (blau), $[C] = 7,4$ (rot).



(f) Testfall R01f.

Abbildung 4.7: Testfälle R01a - R01f. Experiment [1, 89, 191] (Symbole), Simulation (Linien).

2 mol/m^3 erhöht, trifft die Simulation die Position des Rußtragsmaximums gut, beschreibt seinen Betrag jedoch um etwa 50% zu hoch. Im Hinblick auf die allgemeinen Unsicherheiten in der Rußmodellierung sind die beschriebenen Abweichungen akzeptabel. Nennenswert ist in diesem Zusammenhang jedoch die Tatsache, dass das Modell, das Rußverhalten selbst bei einer Variation der Konzentrationen in einem $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ -Gemisch gut abbildet.

Testfall R01e. Der Testfall R01e ist für verschiedene Kohlenstoffkonzentrationen in Abbildung 4.7e dargestellt. Die berechneten Verläufe sagen auch in diesem Fall die experimentellen Maximalwerte in Position und Betrag sehr gut vorher. Demzufolge wird die bisher beobachtete gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment einmal mehr bestätigt. Wie bereits bei den Testfällen R01a und R01c wird auch hier das Rußverhalten bei einer Variation der Kohlenstoffkonzentrationen gut abgebildet. Die einzige Auffälligkeit beschränkt sich auf die Rußbildung, die in der Simulation bereits bei geringeren Temperaturen als im Experiment einsetzt, wobei die Abweichungen diesbezüglich gering sind.

Testfall R01f. In Abbildung 4.7f ist der Testfall R01f dargestellt. Die Simulation trifft den experimentellen Verlauf des Rußtrags in guter Näherung, insbesondere wird die Position des Maximums gut wiedergegeben und betragsmäßig lediglich um 50% zu hoch berechnet. Auffallend ist jedoch, dass der Rußtrag im unteren Temperaturbereich (1400 - 1800 K) deutlich zu hoch vorhergesagt und somit eine Schwäche des Modells offen gelegt wird. Eine Quelltermanalyse zeigt, dass in diesem Bereich das Wachstum der PAH-Klassen infolge des HACA-Mechanismus sehr schnell abläuft und dementsprechend die Rußbildung über diesen Pfad verstärkt wird. Die Anpassung der PAH-Wachstumsraten könnte zu einer Verbesserung führen. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass solch eine Modifikation zum einen zu Abweichungen im Hochtemperaturbereich führt und zum anderen die gute Übereinstimmung bei allen bisherigen Testfällen verfälscht. Außerdem ist es schwierig die Reaktionsraten ohne Kenntnis einzelner Spezieskonzentrationen derart anzupassen, dass die tatsächlichen Verbrennungsvorgänge genau abgebildet werden. Aus diesen Gründen wird auf eine entsprechende Modifikation verzichtet. Dennoch soll diese Abweichung nicht außer Acht gelassen und gegebenenfalls in künftigen Arbeiten verbessert werden.

Neuentwicklungen gegenüber vorangegangener Arbeiten

Das Modell der vorliegenden Arbeit enthält einige Neuentwicklungen gegenüber vorangegangener Versionen [12–17, 38, 39, 138, 139]. Dabei handelt es sich um einen genaueren Reaktionsmechanismus für die Gasphase, die reversible Behandlung des PAH-Wachstums und die Berücksichtigung der Polyine im Rußwachstum. Der Einfluss dieser Merkmale wird anhand eines Vergleichs mit einem Vorgängermodell für die Testfälle S01c, S01e, R01c und R01e in den Abbildungen 4.8 bzw. 4.9 gezeigt. Als Vergleichsmodell wird hierbei das 2-Gleichungsmodell nach Blacha [12] verwendet.

Reaktionskinetik Testfall S01c. In Abbildung 4.8a sind die Ergebnisse beider Modelle für den Testfall S01c mit einem Brennstoffanteil von $X_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2,5 \%$ dargestellt. Dieser Testfall wurde gezielt gewählt, weil hierin die Reaktionskinetik der Spezies C_2H_2 und C_4H_2 untersucht wird, die wichtig für das PAH- und Rußwachstum und somit kritisch für die allgemeine Rußmodellierung sind. Man erkennt deutlich, dass beim Vorgängermodell nach Blacha [12] der Abbau des Brennstoffs C_2H_2

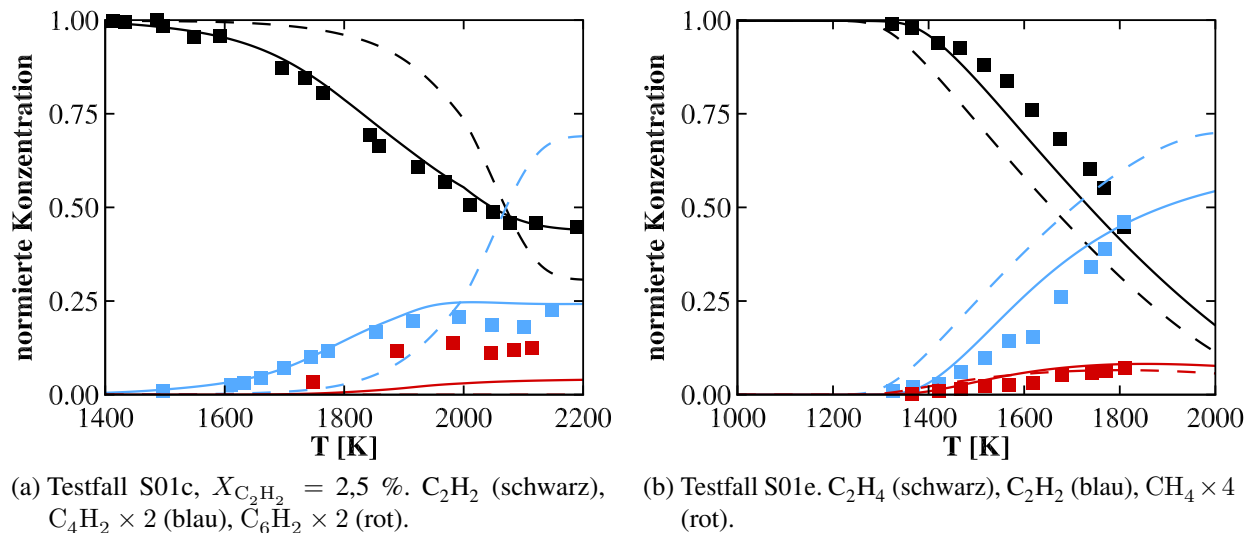


Abbildung 4.8: Experiment [69, 70] (Symbole), Simulation mit aktuellem Modell (durchgezogene Linien) und 2-Gleichungsmodell nach Blacha [12] (gestrichelte Linien). Alle Werte sind auf die Ausgangskonzentration des Brennstoffs normiert.

erst bei höheren Temperaturen einsetzt als im Experiment. Anschließend wird der Brennstoff sehr schnell umgesetzt mit der Folge, dass die C_2H_2 -Konzentration im Hochtemperaturbereich zu gering ist. Das beschriebene Abbrandverhalten hat einen direkten Einfluss auf den Verlauf des Produkts C_4H_2 : Zum einen ist eine Verzögerung in dessen Bildung zu erkennen und zum anderen ist seine Konzentration im Hochtemperaturbereich deutlich zu hoch. Da C_6H_2 im Modell von Blacha [12] vernachlässigt wird, kann dieses den entsprechenden Verlauf nicht wiedergeben. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bei Verwendung des aktuellen Reaktionsmechanismus erheblich besser ist. Dies wird insbesondere bei hohen Temperaturen ($T > 1800 \text{ K}$) deutlich, wie sie in Gasturbinenbrennkammer vorkommen. Demzufolge ist auch eine bessere Vorhersage der Rußkonzentration in diesem Bereich zu erwarten.

Reaktionskinetik Testfall S01e. Ein weiterer Vergleich erfolgt anhand des Testfalls S01e in Abbildung 4.8b. Das Modell von Blacha [12] sagt den Abbau von C_2H_4 und die damit verbundene Bildung von C_2H_2 bereits bei geringeren Temperaturen voraus als im Experiment. Der Verlauf von CH_4 wird jedoch gut getroffen. Das aktuelle Modell ist auch in diesem Fall überlegen und erzielt für alle angegebenen Spezies eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Dennoch trifft Blacha's Modell [12] die Speziesverläufe in qualitativer Hinsicht gut und die auftretenden Abweichungen sind gering. Daher ist es für die Vorhersage von Verbrennungsprozessen geeignet, bei denen C_2H_4 als Brennstoff zum Einsatz kommt. Diese Auslegung ist dadurch begründet, dass sich die Arbeiten von Blacha et al. [12–15, 17] hauptsächlich mit der Simulation von C_2H_4 -Flammen befassen.

Rußbildung Testfall R01c. Abbildung 4.9a zeigt den Vergleich beider Modelle für den Testfall R01c mit einer anfänglichen Kohlenstoffkonzentration von $[\text{C}] = 3.8 \text{ mol/m}^3$. Obwohl das Modell von Blacha [12] den experimentellen Verlauf des Rußertrags im unteren Temperaturbereich ($T < 1700 \text{ K}$) in guter Näherung beschreibt, sagt es weder den Betrag noch die Position des Maximums korrekt vorher. Im Hochtemperaturbereich ($T > 2000 \text{ K}$) wird zudem der Rückgang im Rußertrag nur angedeutet und sein Verlauf über der Temperatur falsch wiedergegeben. Das aktuelle Modell

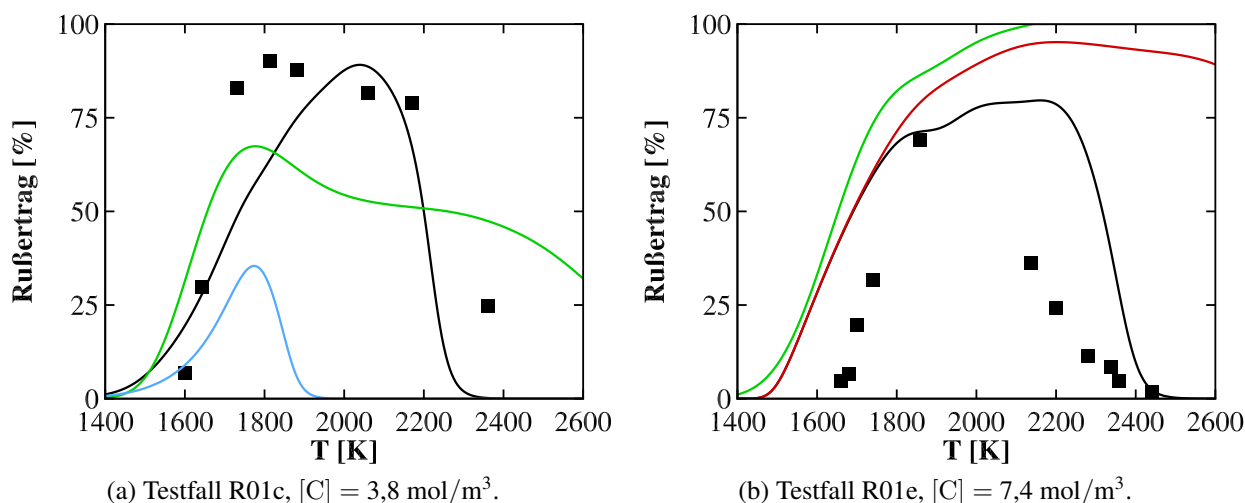


Abbildung 4.9: Experiment [191] (Symbole), Simulation mit aktuellem Modell (schwarze Linien), ohne Rußwachstum durch Polyine (blaue Linie), mit irreversiblen PAH-Wachstum (rote Linie) und 2-Gleichungsmodell nach Blacha [12] (grüne Linien).

schneidet in diesem Fall deutlich besser ab und sagt sowohl den Betrag als auch die Position des Rußmaximums gut voraus. Außerdem wird die Breite der Rußverteilung über der Temperatur sehr gut abgebildet. Die Ursache für die gute Übereinstimmung liegt in den Wachstumsreaktionen infolge der Kondensation von Polyinen an der Oberfläche der Rußpartikel (Reaktion (3.29)). Der Einfluss dieses Merkmals ist ebenfalls in Abbildung 4.9a dargestellt. Bei hohen Temperaturen reagiert die Hauptwachstumsspezies C_2H_2 zu den länger-kettigen Polyinen C_4H_2 , C_6H_2 , ..., $C_{12}H_2$. Letztere sind selbst im Hochtemperaturbereich stabil und tragen maßgeblich zum Rußwachstum bei [79, 100–102, 135, 191, 193, 198]. In den Vorgängerarbeiten [12, 38] wurde dieser Pfad vernachlässigt. Wie in Abbildung 4.9a gezeigt (blaue Linie), führt eine solche Vernachlässigung jedoch dazu, dass im Testfall R01c das berechnete Rußmaximum bei niedrigeren Temperaturen auftritt als im Experiment und um 67 % zu geringer ist.

Rußbildung Testfall R01e. Ein weiteres Merkmal des aktuellen Modells liegt in der reversiblen Behandlung des HACA-Mechanismus im PAH-Wachstums. In vorangegangenen Arbeiten [12, 38] wurde das PAH-Wachstum stets irreversibel formuliert. Da PAHs jedoch bei hohen Temperaturen instabil sind und zu kleineren Molekülen zerfallen [182], ist es sinnvoll, die Wachstumsreaktion auf reversible Weise vorzugeben (Reaktion (3.6)). Der Einfluss dieser Vorgabe ist in Abbildung 4.9b für den Testfall R01e mit einer Kohlenstoffkonzentration von $[C] = 7.4 \text{ mol/m}^3$ dargestellt. Hierin ist auch das Ergebnis der Simulation mit dem Modell nach Blacha [12] abgebildet. Während letzteres den Rückgang im Rußertrag bei hohen Temperaturen nicht beschreibt, sagt das aktuelle Modell diesen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment vorher. Wird die reversible Formulierung für das PAH-Wachstum jedoch vernachlässigt (rote Linie), erzielt man ähnliche Ergebnisse wie mit dem Modell nach Blacha [12]. Demzufolge muss das PAH-Wachstum auf reversible Weise modelliert werden, um die Rußkonzentration im Hochtemperaturbereich gut wiederzugeben.

| Bezeichnung | Brennstoffgemisch | Betriebsbedingungen | Quelle |
|-------------|--|---|------------|
| S02a | iC ₈ H ₁₈ / Ar | $p = 22 - 65 \text{ bar}$, $T = 800 - 1800 \text{ K}$, $X_{\text{iC}_8\text{H}_{18}} = 137 \text{ ppm}$, $\tau = 1,18 - 3,66 \text{ ms}$ | [119] |
| S02b | iC ₈ H ₁₈ / O ₂ / Ar | $p = 21 - 64 \text{ bar}$, $T = 800 - 1800 \text{ K}$, $X_{\text{iC}_8\text{H}_{18}} = 94 - 101 \text{ ppm}$, $\Phi = 0,52 - 1,68$, $\tau = 1,1 - 3,3 \text{ ms}$ | [119] |
| S02c | nC ₁₀ H ₂₂ / Ar | $p = 52 - 72 \text{ bar}$, $T = 800 - 1800 \text{ K}$, $X_{\text{nC}_{10}\text{H}_{22}} = 107 \text{ ppm}$, $\tau = 1,27 - 1,88 \text{ ms}$ | [119, 120] |
| S02d | nC ₁₀ H ₂₂ / O ₂ / Ar | $p = 47 - 67 \text{ bar}$, $T = 800 - 1800 \text{ K}$, $X_{\text{nC}_{10}\text{H}_{22}} = 95 - 104 \text{ ppm}$, $\Phi = 0,57 - 1,96$, $\tau = 1,41 - 1,9 \text{ ms}$ | [119] |

Tabelle 4.3: Überblick der Stoßrohrexperimente mit langkettigen Kohlenwasserstoffen bei Messung von Spezieskonzentrationen.

| Bezeichnung | Brennstoffgemisch | Betriebsbedingungen | Quelle |
|-------------|---|--|---------|
| R02a | nC ₇ H ₁₆ / O ₂ / Ar | $p = 20 - 80 \text{ bar}$, $T = 1400 - 2200 \text{ K}$, $[C] = 5,8 \text{ mol/m}^3$, $\Phi = 5$, $\tau = 2 \text{ ms}$ | [89] |
| R02b | nC ₇ H ₁₆ / O ₂ / Ar | $p = 30 - 50 \text{ bar}$, $T = 1400 - 2200 \text{ K}$, $X_{\text{nC}_7\text{H}_{16}} = 0,31 \%$, $\Phi = 5$, $\tau = 2 \text{ ms}$ | [2, 89] |
| R02c | nC ₇ H ₁₆ / O ₂ / Ar | $p = 20 \text{ bar}$, $T = 1400 - 2000 \text{ K}$, $X_{\text{nC}_7\text{H}_{16}} = 0,31 \%$, $\Phi = 5$, $\tau = 1 - 5 \text{ ms}$ | [72] |

Tabelle 4.4: Überblick der Stoßrohrexperimente mit langkettigen Kohlenwasserstoffen bei Messung von Rußkonzentrationen.

4.2 Pyrolyse und Oxidation langkettiger Kohlenwasserstoffe

Langkettige Kohlenwasserstoffe spielen in technischen Anwendungen eine wichtige Rolle, weil sie Hauptbestandteile realer Brennstoffe wie zum Beispiel Diesel, Benzin oder Jet A1 sind. In den Arbeiten von Malewicki et al. [119, 120] werden zahlreiche experimentelle Untersuchungen am Stoßrohr zu langkettigen Kohlenwasserstoffen vorgestellt, bei denen die Konzentrationen einzelner Spezies gemessen wurden. Die Betriebsbedingungen dieser Testfälle sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es gibt leider nur wenige Studien zum Rußverhalten langkettiger Kohlenwasserstoffe. In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von Kellerer et al. [89], Agafonov et al. [2] und Hong et al. [72] zu nennen, die die Rußbildung bei der Oxidation von nC₇H₁₆ am Stoßrohr untersuchen. Die Betriebsbedingungen hierzu sind in Tabelle 4.4 angegeben. Die vorliegende Arbeit zielt auf die Vorhersage der Rußbildung in Flugtriebwerksbrennkammern ab, die mit Jet A1 betrieben werden. Demnach besteht eine wesentliche Anforderung an das Modell darin, die Kinetik und das Rußverhalten langkettiger Kohlenwasserstoffe in guter Näherung wiederzugeben. Aus diesem Grund wird es gegen die Testfälle aus den Tabellen 4.3 und 4.4 validiert.

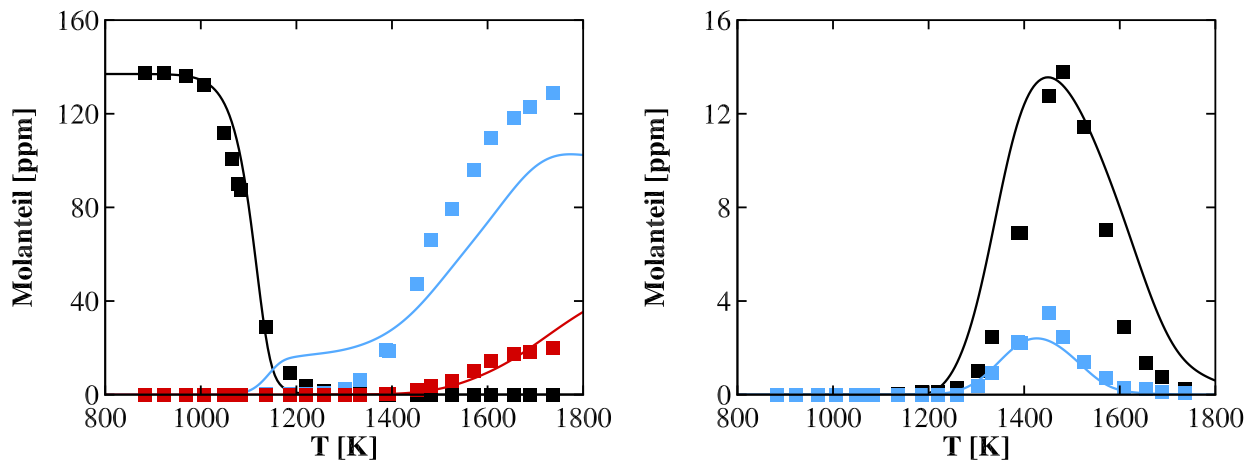
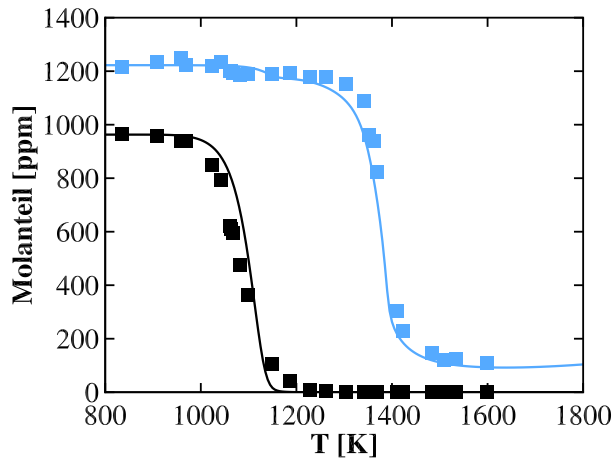
(a) iC_8H_{18} (schwarz), $C_2H_2 \times 0,25$ (blau), C_4H_2 (rot).(b) A_1 (schwarz), $C_7H_8 \times 4$ (blau).

Abbildung 4.10: Testfall S02a. Experiment [119] (Symbole), Simulation (Linien).

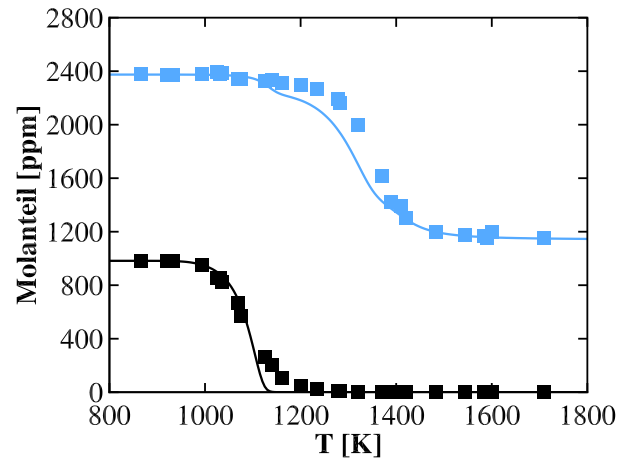
Vorhersage der Spezieskonzentrationen

Testfall S02a. In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse der iC_8H_{18} -Pyrolyse (Testfall S02a) für einen Molanteil von $X_{iC_8H_{18}} = 137$ ppm dargestellt. Der Abbau des Brennstoff findet in dem Temperaturbereich 1000 - 1200 K statt und wird von der Simulation sehr gut wiedergegeben. Ebenso wird die Bildung von C_2H_2 , C_4H_2 , A_1 und C_7H_8 gut vorhergesagt. Da C_2H_2 und C_4H_2 entscheidend zum PAH- und Rußwachstum beitragen sowie A_1 und C_7H_8 wichtige Rußvorläufer sind, ist ihre genaue Vorhersage ein grundlegendes Kriterium für eine gute Rußmodellierung. In der Arbeit von Malewicky [119] wird zusätzlich eine weitere Messreihe der iC_8H_{18} -Pyrolyse für einen Molanteil von $X_{iC_8H_{18}} = 149$ ppm vorgestellt. Da die Ergebnisse hierzu jedoch sehr ähnlich zu jenen aus Abbildung 4.10 sind, wird auf ihre Darstellung verzichtet.

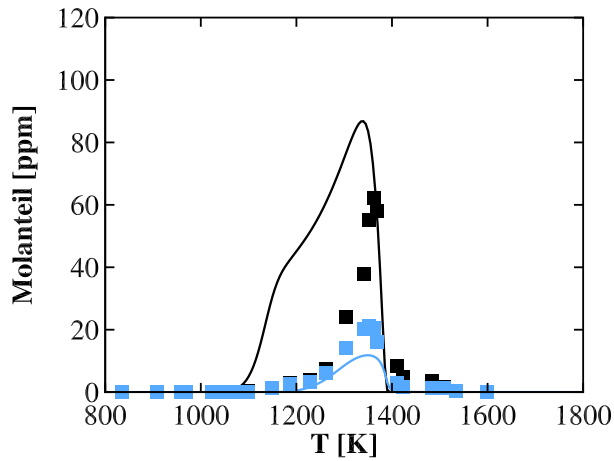
Testfall S02b. Abbildung 4.11 zeigt den Testfall S02b für die Drücke 25 und 50 bar sowie für verschiedene Äquivalenzverhältnisse Φ . Für alle Betriebsbedingungen beschreibt die Simulation das Abbrandverhalten von iC_8H_{18} sowie den Abbau von O_2 in guter Übereinstimmung mit den Experimenten. Ferner ist zu beobachten, dass die Verläufe von C_2H_2 und A_1 qualitativ gut wiedergegeben werden. Die Bildung von C_2H_2 beginnt jedoch bereits bei leicht niedrigeren Temperaturen. Im Fall von $\Phi = 0,52$ wird zudem das C_2H_2 -Maximum um ca. 50 % geringer und die maximale A_1 -Konzentration um ca. 80 % höher als im Experiment vorhergesagt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der verwendete Mechanismus den Reaktionspfad von C_2H_2 nach A_1 unter mageren Bedingungen zu langsam beschreibt. Unter stöchiometrischen und fetten Bedingungen sind derartige Abweichungen hingegen gering und die Maximalwerte der C_2H_2 - und A_1 -Verläufe stimmen in guter Näherung mit dem Experiment überein. Des Weiteren sind die CO- und CO₂-Verläufe dargestellt. Unter mageren und stöchiometrischen Bedingungen steigt die CO-Konzentration bei Temperaturen von ca. 1200 K zunächst steil an. Mit zunehmender Temperatur reagiert CO jedoch weiter zu CO₂, was zu einem Abfall im CO- bzw. einem Anstieg im CO₂-Verlauf führt. Folglich bildet der CO-Verlauf ein Maximum im Bereich von 1200 - 1400 K. Im Hochtemperaturbereich ($T \geq 1400$ K) hingegen überragt die CO₂-Konzentration stets den maximalen Wert der CO-Konzentration. Im Gegensatz dazu ist im Fall der fetten Verbrennung ($\Phi = 1,68$) nicht ausreichend Oxidator für eine



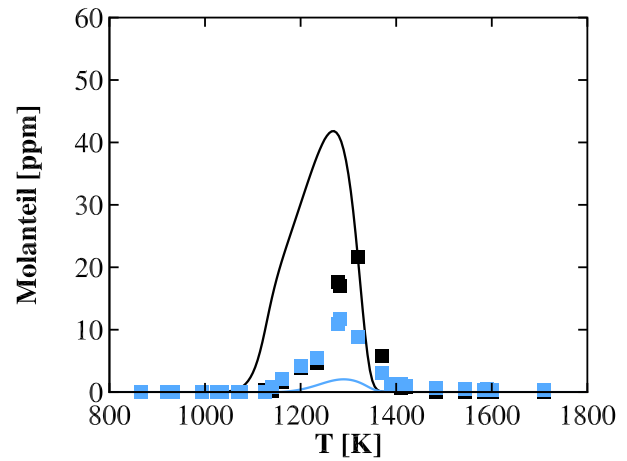
$iC_8H_{18} \times 10$ (schwarz), O_2 (blau).



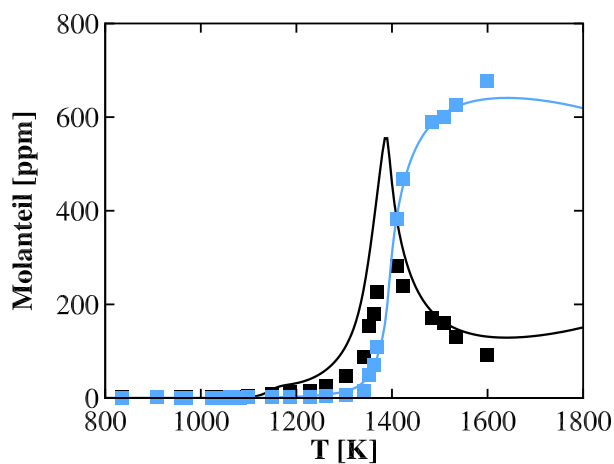
$iC_8H_{18} \times 10$ (schwarz), O_2 (blau).



C_2H_2 (schwarz), $A_1 \times 15$ (blau).

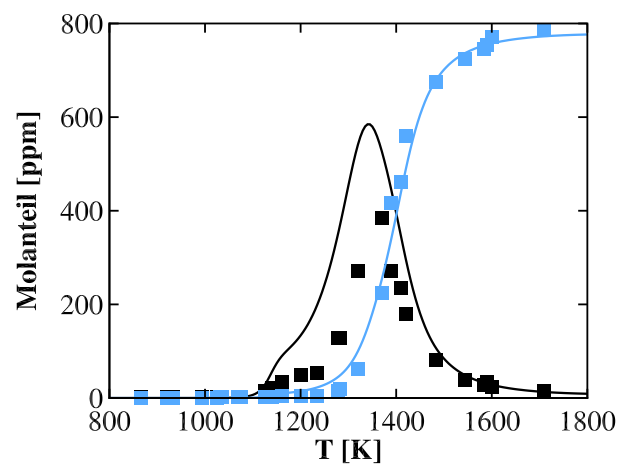


C_2H_2 (schwarz), $A_1 \times 15$ (blau).



CO (schwarz), CO_2 (blau).

(a) $p = 25$ bar, $\Phi = 0,99$.



CO (schwarz), CO_2 (blau).

(b) $p = 50$ bar, $\Phi = 0,52$.

Abbildung 4.11: Testfall S02b. Experiment [119] (Symbole), Simulation (Linien).

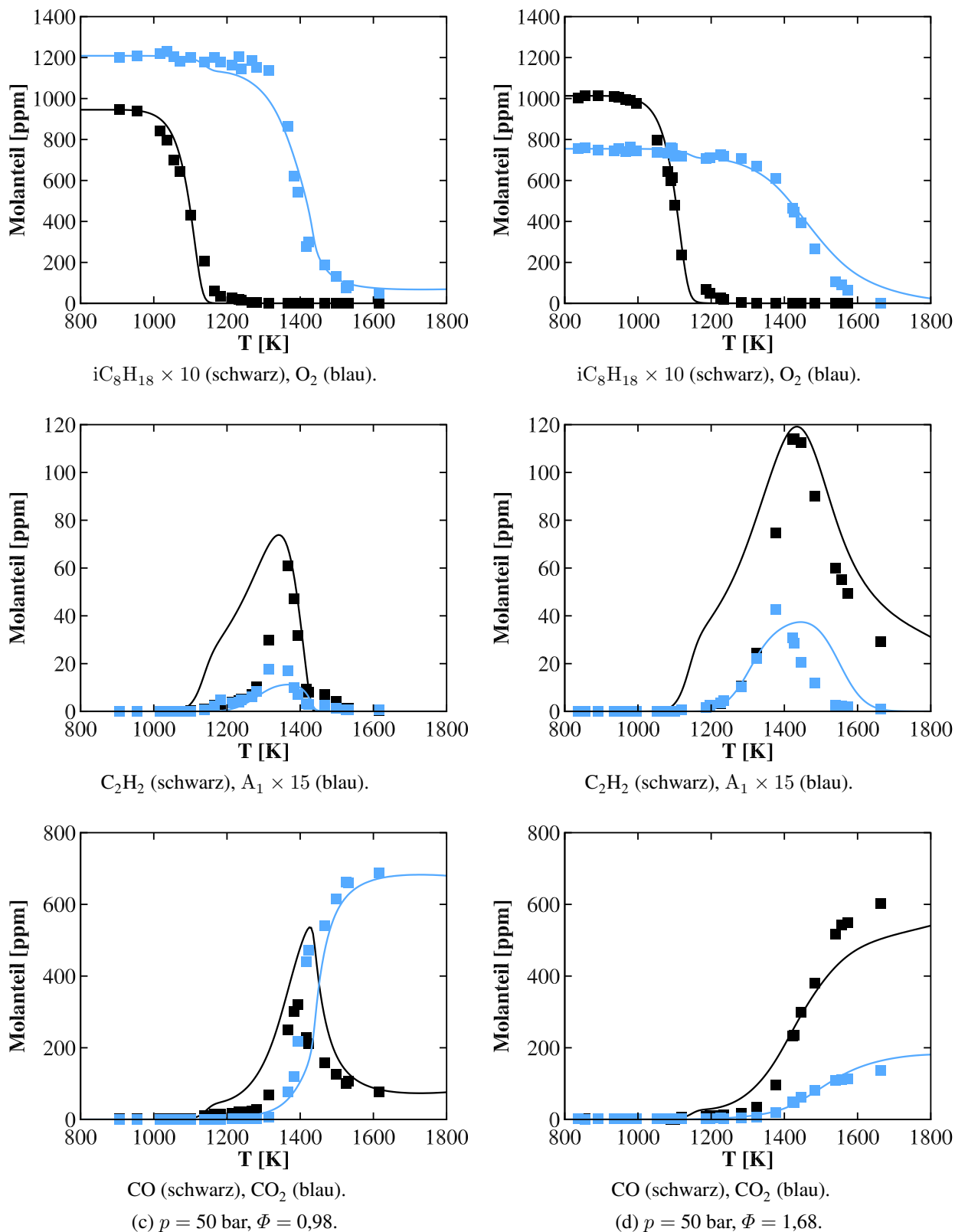
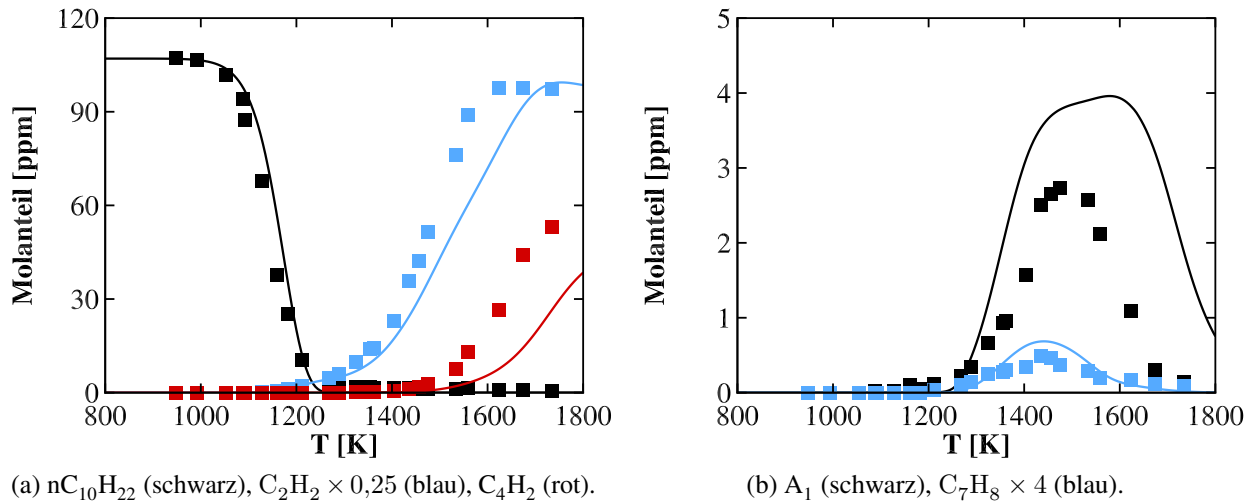


Abbildung 4.11 (Fortsetzung): Testfall S02b. Experiment [119] (Symbole), Simulation (Linien).



(a) $nC_{10}H_{22}$ (schwarz), $C_2H_2 \times 0,25$ (blau), C_4H_2 (rot).

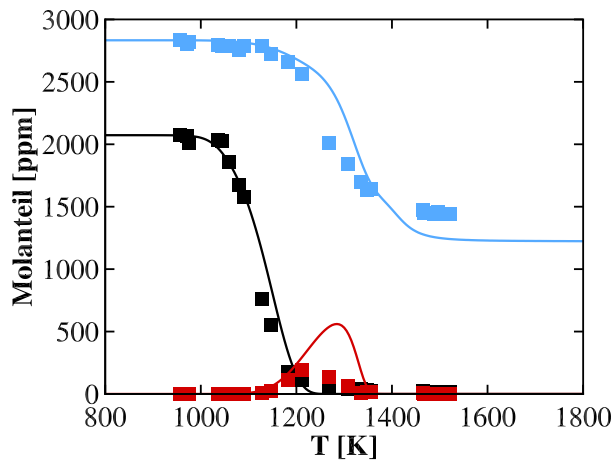
(b) A_1 (schwarz), $C_7H_8 \times 4$ (blau).

Abbildung 4.12: Testfall S02c. Experiment [119, 120] (Symbole), Simulation (Linien).

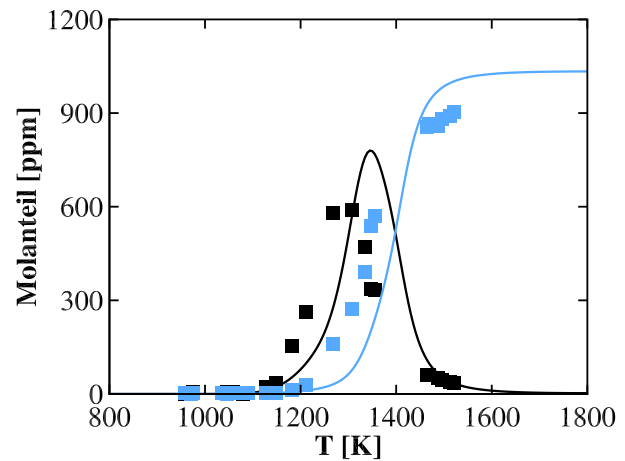
hohe Bildung von CO_2 verfügbar. Aus diesem Grund ist der Abfall und damit das Maximum im CO -Verlauf nicht vorhanden und die CO -Konzentration ist um das Dreifache größer als jene von CO_2 . Trotz der unterschiedlichen Betriebspunkte sagt die Simulation alle experimentellen Verläufe in sehr guter Übereinstimmung voraus, wodurch die vielseitige Anwendbarkeit des Modells demonstriert wird.

Testfall S02c. In Abbildung 4.12 ist das Ergebnis der Pyrolyse von $nC_{10}H_{22}$ dargestellt. Im Hinblick auf die Modellierung realer Treibstoffe ist $nC_{10}H_{22}$ eine wichtige Komponente, weil sie ähnliche Verbrennungseigenschaften wie Jet A1 besitzt [40]. Aus Abbildung 4.12a geht hervor, dass der Abbau von $nC_{10}H_{22}$ im Temperaturbereich 1000 - 1200 K erfolgt und von der Simulation gut vorhergesagt wird. Gleiches gilt für die Verläufe der Wachstumsspezies C_2H_2 und C_4H_2 . Des Weiteren werden mit A_1 und C_7H_8 auch die Verläufe der kleinsten Aromaten in guter Näherung wiedergegeben, auch wenn die A_1 -Konzentration bei Temperaturen zwischen 1400 - 1800 K gegenüber dem Experiment leicht zu hoch ist. Insgesamt wird eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt.

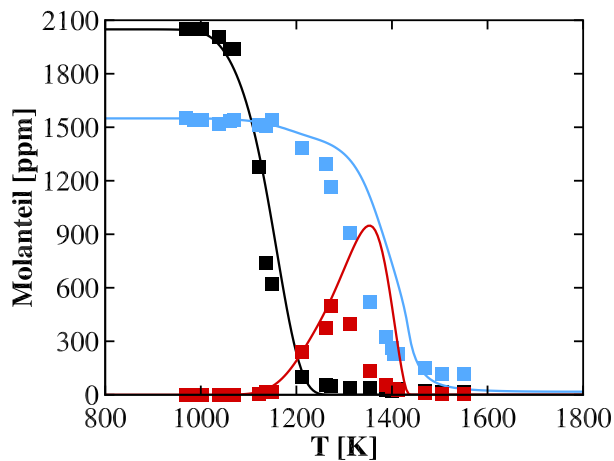
Testfall S02d. Testfall S02d untersucht die Oxidation von $nC_{10}H_{22}$. Die Ergebnisse hierzu sind für die Äquivalenzverhältnisse $\Phi = 0,52, 1,03$ und $1,96$ in Abbildung 4.13 dargestellt. Für alle Φ sagt die Simulation den Abbau von $nC_{10}H_{22}$ und O_2 gut vorher. Ebenso werden die Verläufe von C_2H_2 in qualitativer Hinsicht gut beschrieben. Allerdings sind die C_2H_2 -Maxima betragsmäßig etwas höher als im Experiment, wobei letztere Abweichungen mit steigendem Φ abnehmen. Dies deutet an, dass der verwendete Reaktionsmechanismus die Bildung von C_2H_2 bei der Oxidation langkettiger Kohlenwasserstoffe unter mageren Bedingungen zu schnell vorhersagt. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei der Oxidation von iC_8H_{18} im Testfall S02b beobachtet. Die CO - und CO_2 -Verläufe für Testfall S02d ähneln ebenfalls jenen aus Testfall S02b und werden auch in diesem Fall von der Simulation sehr gut wiedergegeben. Zusammenfassend lässt sich beobachten, dass auch bei Testfall S02d die simulierten und experimentellen Verläufe für alle Betriebspunkte gut übereinstimmen.



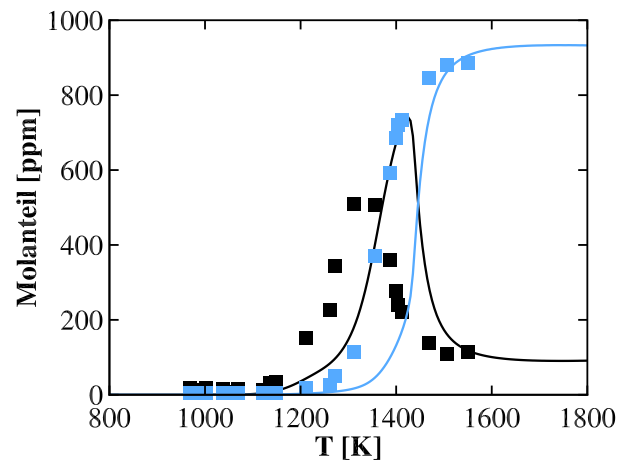
(a) $\Phi = 0,57$. $\text{nC}_{10}\text{H}_{22} \times 20$ (schwarz), O_2 (blau), $\text{C}_2\text{H}_2 \times 10$ (rot).



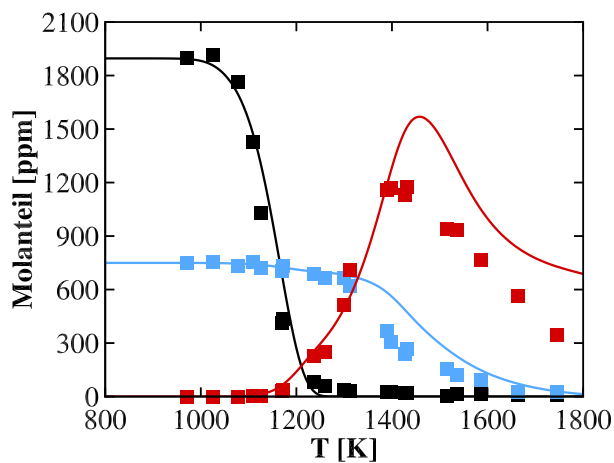
(b) $\Phi = 0,57$. CO (schwarz), CO_2 (blau).



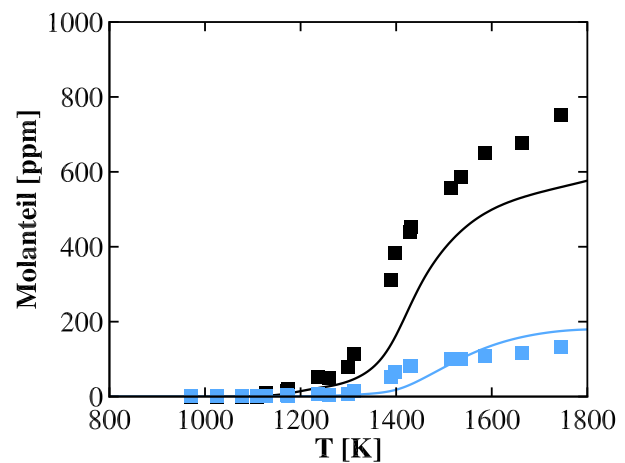
(c) $\Phi = 1,03$. $\text{nC}_{10}\text{H}_{22} \times 20$ (schwarz), O_2 (blau), $\text{C}_2\text{H}_2 \times 10$ (rot).



(d) $\Phi = 1,03$. CO (schwarz), CO_2 (blau).



(e) $\Phi = 1,96$. $\text{nC}_{10}\text{H}_{22} \times 20$ (schwarz), O_2 (blau), $\text{C}_2\text{H}_2 \times 10$ (rot).



(f) $\Phi = 1,96$. CO (schwarz), CO_2 (blau).

Abbildung 4.13: Testfall S02d. Experiment [119] (Symbole), Simulation (Linien).

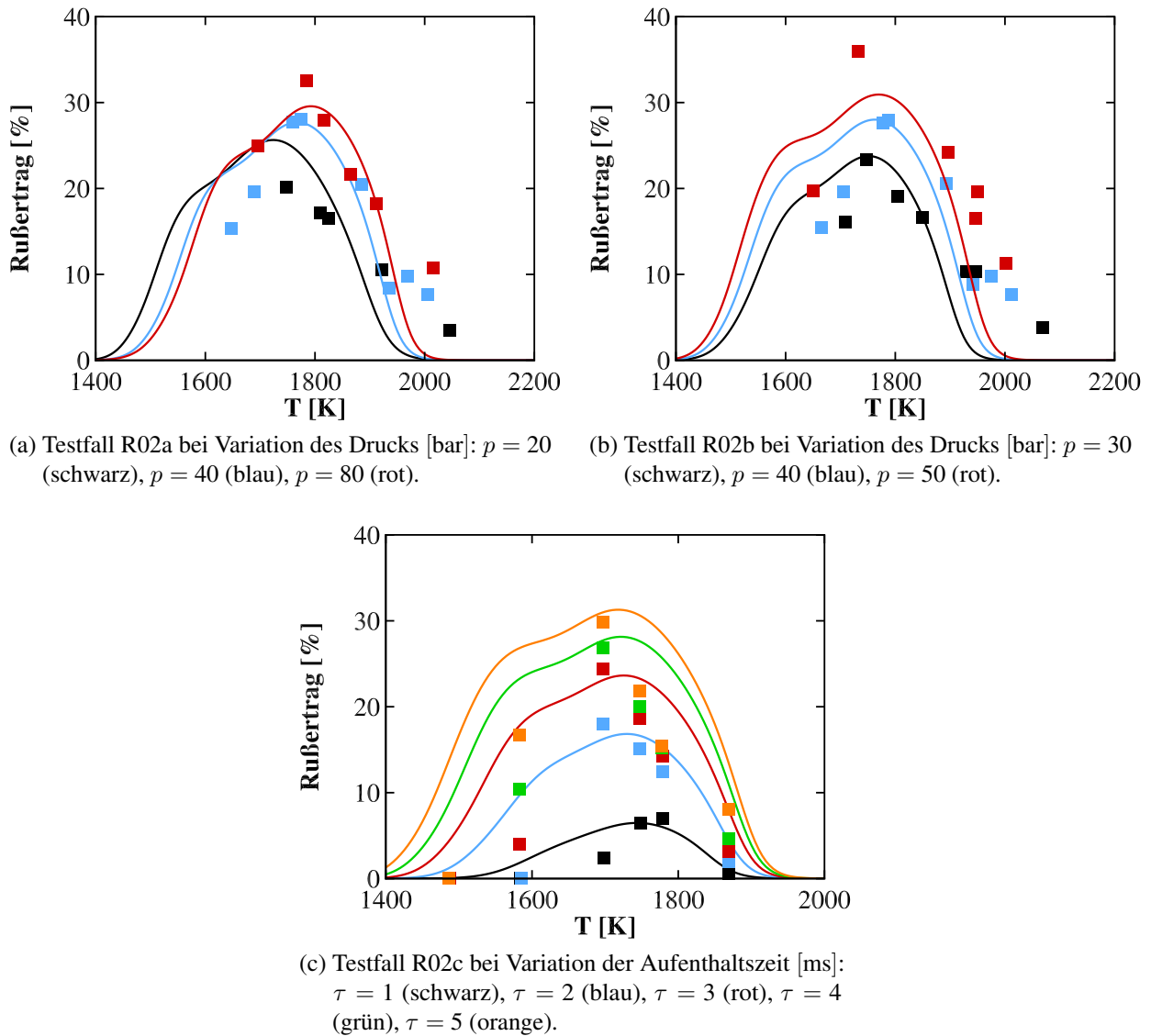


Abbildung 4.14: Testfälle R02a - R02c. Experiment [2, 72, 89] (Symbole), Simulation (Linien).

Vorhersage der Rußerträge

Die Fähigkeit des Modells, das Rußverhalten langkettiger Kohlenwasserstoffe vorherzusagen, wird anhand der Oxidation von nC_7H_{16} untersucht. Hierzu sind die Ergebnisse der Testfälle R02a - R02c in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Rußerträge werden in Abhängigkeit der Temperatur über eine glockenförmige Funktion beschrieben, die bereits bei der Rußbildung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe in Abschnitt 4.1 beobachtet und erläutert wurde.

Testfälle R02a und R02b. Die Abbildungen 4.14a und 4.14b zeigen die Ergebnisse der Testfälle R02a bzw. R02b für jeweils verschiedene Drücke. Die Testfälle verdeutlichen, dass mit zunehmendem Druck auch der Rußertrag ansteigt. In allen Fällen sagt die Simulation die experimentellen Verläufe der Rußerträge sowie ihre Beträge in guter Näherung zum jeweiligen Experiment vorher. Allerdings ist zu beobachten, dass die Rußbildung in der Simulation bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt, was zu höheren Rußerträgen in diesem Bereich führt. Dennoch wird eine gute allgemeine Übereinstimmung erzielt. Hierbei ist erwähnenswert, dass das Modell die experimentellen Trends selbst bei einer Variation des Drucks richtig abbildet. Diese Eigenschaft ist wichtig

für die Auslegung realer Brennkammersysteme, da hier je nach Betriebspunkt verschiedene Drücke vorherrschen.

Testfall R02c. In Abbildung 4.14c sind die Ergebnisse des Testfalls R02c für verschiedene Aufenthaltszeiten dargestellt. Für geringe Aufenthaltszeiten ist das experimentell bestimmte Maximum im Verlauf des Rußertrags bei hohen Temperaturen zu beobachten ($T = 1780\text{ K}$ bei $\tau = 1\text{ ms}$). Mit zunehmender Aufenthaltszeit wächst das Maximum betragsmäßig an und verschiebt sich zu geringeren Temperaturen ($T = 1700\text{ K}$ bei $\tau = 5\text{ ms}$). Die Simulation sagt die einzelnen experimentellen Verläufe und damit den beschriebenen Trend sehr gut vorher. Demzufolge gibt das Modell die zeitliche Entwicklung der Rußbildung korrekt wieder. Allerdings sind, wie schon in den Testfällen R02a und R02b, auch in diesem Fall leicht höhere Rußerträge im Niedertemperaturbereich erkennbar, die auf eine zu schnell ablaufende Rußbildung schließen lassen. Trotz dieser Abweichung sind Simulation und Experiment in guter Übereinstimmung.

4.3 Pyrolyse und Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten mehrfach erwähnt, sind PAHs die wichtigsten Rußvorläufer. Bei der Verbrennung einfacher Brennstoffe entstehen PAHs aus dem Verbrennungsprozess, wohingegen reale Brennstoffe bereits einen gewissen Anteil an PAHs enthalten. Bezogen auf das Volumen beträgt dieser Anteil im Fall von Jet A1 bis zu 20 % [35, 134] und ist maßgeblich für die starke Rußneigung verantwortlich. Um das Rußverhalten solcher Brennstoffe korrekt abzubilden, sollte das aktuelle Modell die Verbrennung von reinen aromatischen Brennstoffen in guter Näherung beschreiben. Zu diesem Zweck wird es gegen eine Vielzahl entsprechender Stoßrohrexperimente validiert. Als Brennstoffe kommen dabei A_1 und C_7H_8 in Frage, weil die Kinetik dieser Spezies noch vollständig durch den Gasphasenmechanismus aufgelöst wird. Eine Übersicht aller Validierungsfälle, zu denen Speziesmessungen vorliegen, ist in Tabelle 4.5 gegeben. Jene, an denen Rußmessungen durchgeführt worden sind, sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Vorhersage der Spezieskonzentrationen

Testfall S03a. Testfall S03a untersucht die Pyrolyse von A_1 . Die Ergebnisse der Simulation werden jenen des Experiments in Abbildung 4.15 gegenübergestellt. Die Umsetzung von A_1 beginnt bei 1500 K und ist bei 1800 K abgeschlossen. Dabei entstehen als Hauptprodukte C_2H_2 , C_4H_2 und C_6H_2 , die allesamt im aktuellen Modell als Rußwachstumsspezies behandelt werden. Alle experimentellen Verläufe werden von der Simulation gut getroffen und die A_1 -Pyrolyse demzufolge richtig abgebildet.

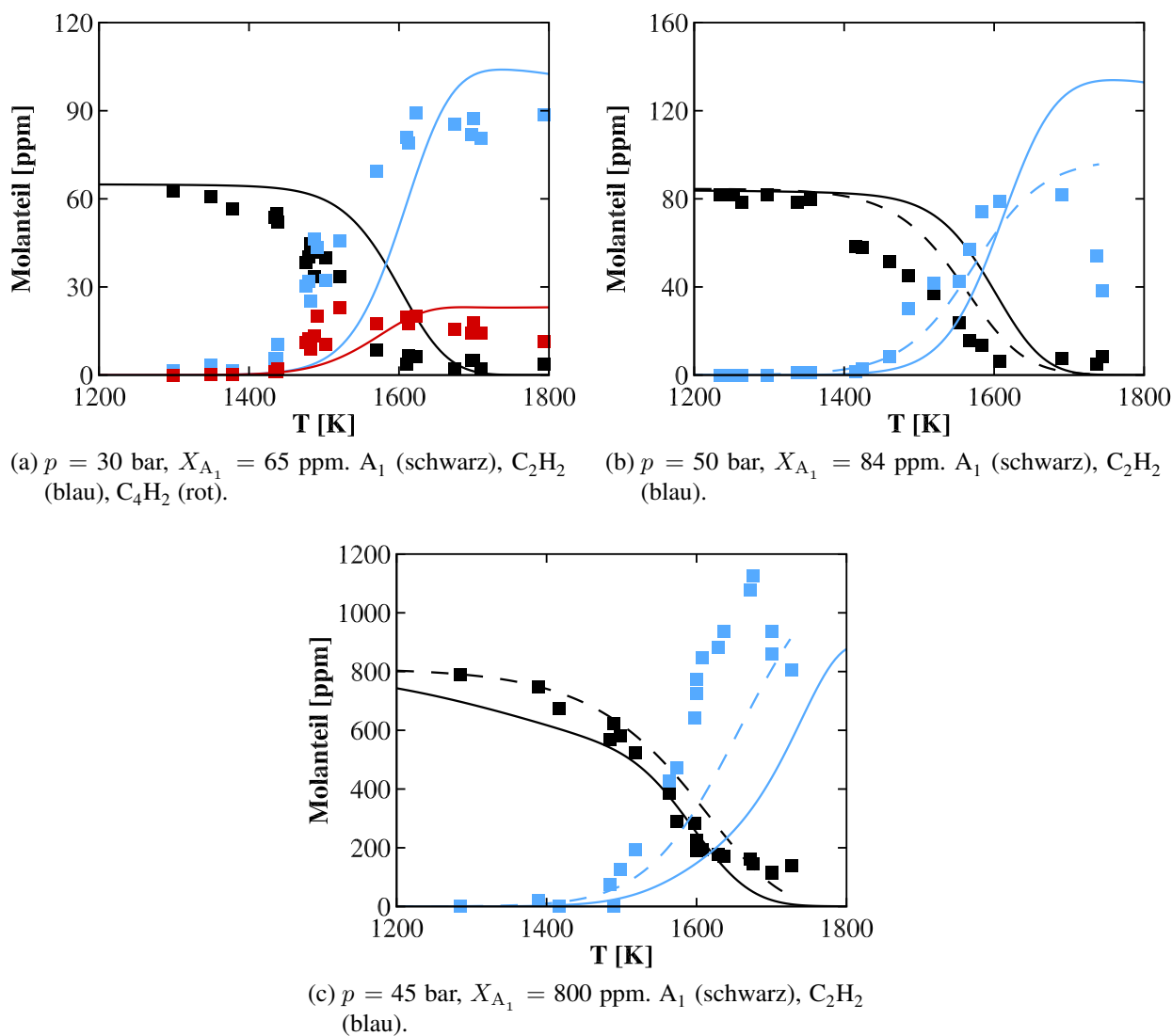
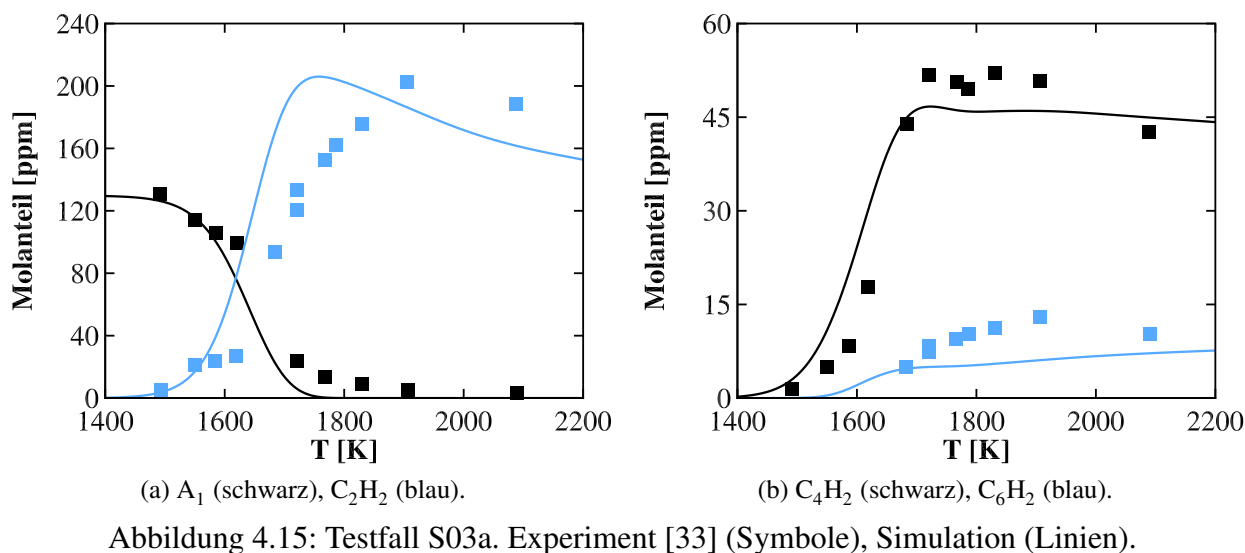
Testfall S03b. Weitere Untersuchungen zur A_1 -Pyrolyse werden in Testfall S03b durchgeführt. Die numerischen und experimentellen Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Bei einem Druck von $p = 30\text{ bar}$ und einem Brennstoffanteil von $X_{A_1} = 65\text{ ppm}$ (Abb. 4.16a) gibt die Simulation den Abbau von A_1 und die Produktion von C_2H_2 sowie C_4H_2 in guter Näherung wieder. Mit steigendem Druck und A_1 -Molanteil kommt es jedoch zu größeren Abweichungen. Im Fall von $p = 50\text{ bar}$ und $X_{A_1} = 84\text{ ppm}$ (Abb. 4.16b) verzögert sich der Abbau von A_1 gegenüber dem Experiment und beginnt erst bei höheren Temperaturen. Zudem ist der Molanteil von C_2H_2 zu hoch. Bei $p = 50\text{ bar}$ und $X_{A_1} = 800\text{ ppm}$ (Abb. 4.16c) stimmt zwar der Verlauf von A_1 mit dem

| Bezeichnung | Brennstoffgemisch | Betriebsbedingungen | Quelle |
|-------------|---------------------|--|--------|
| S03a | A_1 / Ar | $p = 7 \text{ bar}, T = 1400 - 2200 \text{ K},$ $X_{A_1} = 130 \text{ ppm}, \tau = 0,7 \text{ ms}$ | [33] |
| S03b | A_1 / Ar | $p = 30 - 50 \text{ bar}, T = 1200 - 2000 \text{ K},$ $X_{A_1} = 65 - 800 \text{ ppm}, \tau = 1,5 \text{ ms}$ | [175] |
| S03c | C_7H_8 / Ar | $p = 40 \text{ bar}, T = 1100 - 1900 \text{ K},$ $X_{C_7H_8} = 104 \text{ ppm}, \tau = 1,5 \text{ ms}$ | [177] |
| S03d | $C_7H_8 / O_2 / Ar$ | $p = 22 \text{ bar}, T = 1200 - 1600 \text{ K},$ $X_{C_7H_8} = 72 - 75 \text{ ppm}, \Phi = 1 - 5,$ $\tau = 1,43 - 1,83 \text{ ms}$ | [176] |
| S03e | $C_7H_8 / O_2 / Ar$ | $p = 45,3 - 58,8 \text{ bar}, T = 1000 - 1800 \text{ K},$ $X_{C_7H_8} = 106 \text{ ppm}, \Phi = 1,06,$ $\tau = 1,19 - 1,87 \text{ ms}$ | [119] |

Tabelle 4.5: Überblick der Stoßrohrexperimente mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Messung von Spezieskonzentrationen.

| Bezeichnung | Brennstoffgemisch | Betriebsbedingungen | Quelle |
|-------------|---------------------|--|------------|
| R03a | A_1 / Ar | $p = 50 \text{ bar}, T = 1200 - 2600 \text{ K},$ $[C] = 0,4 - 4 \text{ mol/m}^3, \tau = 1,5 \text{ ms}$ | [191] |
| R03b | A_1 / Ar | $p = 3 \text{ bar}, T = 1400 - 2800 \text{ K},$ $X_{A_1} = 0,175 - 1 \%, \tau = 1 \text{ ms}$ | [3] |
| R03c | A_1 / Ar | $p = 1,2 \text{ bar}, T = 1400 - 2800 \text{ K},$ $X_{A_1} = 0,5 - 2 \%, \tau = 1,3 \text{ ms}$ | [135, 136] |
| R03d | $A_1 / O_2 / Ar$ | $p = 3 \text{ bar}, T = 1400 - 2400 \text{ K},$ $X_{A_1} = 0,62 \%, \Phi = 6, \tau = 1 \text{ ms}$ | [3] |
| R03e | C_7H_8 / Ar | $p = 3 \text{ bar}, T = 1400 - 2600 \text{ K},$ $X_{C_7H_8} = 0,1 - 0,9 \%, \tau = 1 \text{ ms}$ | [3] |
| R03f | C_7H_8 / Ar | $p = 2,5 - 3,5 \text{ bar}, T = 1200 - 3000 \text{ K},$ $X_{C_7H_8} = 0,5 - 1,5 \%, \tau = 2 \text{ ms}$ | [2] |
| R03g | $C_7H_8 / O_2 / Ar$ | $p = 2 \text{ bar}, T = 1200 - 2700 \text{ K},$ $X_{C_7H_8} = 1,5 \%, \Phi = 5,4 - 9,$ $\tau = 2 \text{ ms}$ | [2] |

Tabelle 4.6: Überblick der Stoßrohrexperimente mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Messung von Rußkonzentrationen.



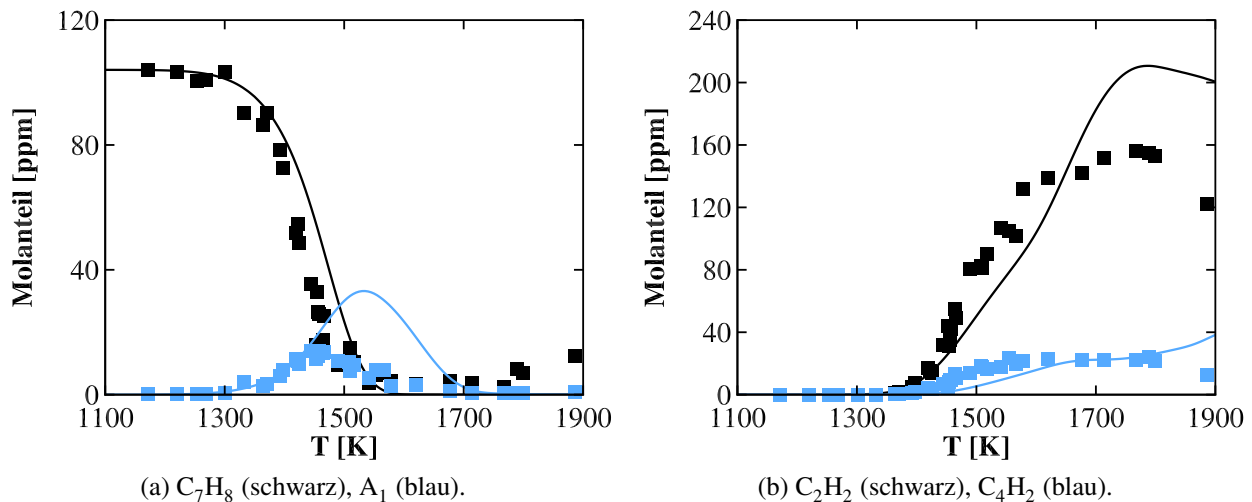


Abbildung 4.17: Testfall S03c. Experiment [177] (Symbole), Simulation (Linien).

Experiment überein, allerdings verschiebt sich die Produktion von C_2H_2 zu höheren Temperaturen und folglich wird der Maximalwert des C_2H_2 -Molanteils nicht im dargestellten Temperaturbereich erreicht. Für die letzten beiden Fälle zeigen die experimentelle Verläufe der C_2H_2 -Profile jeweils ein Maximum im Hochtemperaturbereich, das von der Simulation nicht abgebildet wird. Auffallend dabei ist der drastische Abfall der C_2H_2 -Konzentration bei Temperaturen oberhalb von 1650 K. Die Arbeit von Sivaramakrishnan et al. [175], der die experimentellen Verläufe entnommen sind, geht auf das Maximum nicht näher ein, gibt jedoch an, dass im Hochtemperaturbereich aufgrund starker Rußbildung nur die Hälfte aller ursprünglich vorhandenen C-Atome detektierbar war. Diese Gegebenheit wirft die Frage nach der Zuverlässigkeit der Messmethode auf. Die beobachteten Maxima in den C_2H_2 -Verläufen könnten demzufolge auch aus einer ungenauen Messung der C_2H_2 -Konzentration resultieren. Experimentelle Verläufe des C_4H_2 -Molanteils sind für die Fälle mit $X_{A_1} = 84$ und 800 ppm nicht vorhanden, stattdessen sind hierfür Simulationsergebnisse nach Sivaramakrishnan et al. [175] verfügbar, die ebenfalls in den Abbildungen 4.16b bzw. 4.16c dargestellt sind. Die Simulation nach Sivaramakrishnan et al. [175] gibt den A_1 - und C_2H_2 -Verlauf beim Testfall mit $X_{A_1} = 84$ ppm besser wieder als das Modell der vorliegenden Arbeit. Die bessere Übereinstimmung rührt daher, dass der verwendete Reaktionsmechanismus an eben diesen Testfall angepasst wurde. Im Fall von $X_{A_1} = 800$ ppm sagt jedoch selbst die Simulation von Sivaramakrishnan et al. [175] die Bildung von C_2H_2 erst bei deutlich höheren Temperaturen als im Experiment vorher. Zudem werden auch hier die Maxima in den C_2H_2 -Verläufen nicht abgebildet, was ein weiteres Indiz für eine fehlerhafte Messung im Hochtemperaturbereich ist. Die Simulationsergebnisse nach Sivaramakrishnan et al. [175] zeigen, dass selbst ein entsprechend angepasster Reaktionsmechanismus Schwierigkeiten mit der genauen Vorhersage des Testfall S03b hat. Vor diesem Hintergrund liefern die Vorhersagen des aktuellen Modells ein zufriedenstellend genaues Ergebnis.

Testfall S03c. Testfall S03c untersucht die Pyrolyse von C_7H_8 . Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.17 dargestellt. In der Arbeit von Sivaramakrishnan et al. [177] wurden hierzu Messungen für die Drücke $p = 27$ und 40 bar veröffentlicht. Da die Ergebnisse beider Messreihen sehr ähnlich sind, wird nur die Validierung gegen die Messreihe mit $p = 40$ bar vorgestellt. Abbildung 4.17a zeigt den

Zerfall des Brennstoffs C_7H_8 sowie die Produktion von A_1 . Die Simulation trifft den C_7H_8 -Verlauf sehr gut. Auch der Verlauf des A_1 -Molanteils wird in qualitativer Hinsicht gut wiedergegeben, allerdings sagt das Modell das Maximum bei leicht höheren Temperaturen als im Experiment vorher und beschreibt seinen Betrag um das Dreifache höher. Derartige Abweichungen sind aufgrund der geringen Konzentration tolerierbar. Die Verläufe der Spezies C_2H_2 und C_4H_2 sind in Abbildung 4.17b dargestellt. Die Simulation beschreibt die Bildung beider Spezies in guter Übereinstimmung zum Experiment. Allerdings ist die C_2H_2 -Konzentration im oberen Temperaturbereich ($T \geq 1600$ K) um ca. 30 % zu hoch. Die Messwerte in diesem Bereich sind jedoch, wie schon bei Testfall S03b, auch in diesem Fall kritisch zu hinterfragen. Der experimentelle Verlauf des C_7H_8 -Molanteils beschreibt im besagten Bereich einen Anstieg mit zunehmender Temperatur. Dieses Verhalten kann nicht erklärt werden und deutet demzufolge auf Messungenauigkeiten hin. Angesichts dieser Tatsache ist die Ursache für die Abweichung im Verlauf von C_2H_2 nicht zwangsläufig im Modell, sondern vielmehr im durchgeführten Experiment zu suchen. Dennoch wird insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment beobachtet.

Testfall S03d. In Abbildung 4.18 sind die Ergebnisse des Testfalls S03d dargestellt, bei dem die Oxidation von C_7H_8 untersucht wird. In der Arbeit von Sivaramakrishnan et al. [176] existieren hierzu sowohl Messungen bei $p = 22$ bar als auch bei $p = 50$ bar. Aufgrund der Ähnlichkeit der Ergebnisse wird im Folgenden nur die Validierung gegen die Messung bei $p = 22$ bar vorgestellt. Abbildung 4.18a zeigt die Ergebnisse für ein Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1$. Dabei sind die experimentellen Werte auf Temperaturen von $T \leq 1450$ K beschränkt. Der Reaktionsmechanismus beschreibt die Umsetzung von C_7H_8 langsamer als im Experiment, was durch den späteren Abfall im Verlauf der C_7H_8 -Konzentration deutlich wird. Dementsprechend wird auch die Bildung von A_1 , C_2H_2 und C_4H_2 verzögert, sodass die Maxima entsprechender Verläufe erst bei höheren Temperaturen als im Experiment auftreten und um das Dreifache höher sind. Ähnliches gilt für die Verläufe von CO und CO_2 , deren Molanteile ebenfalls erst bei höheren Temperaturen ansteigen. In Abbildung 4.18b sind die Ergebnisse für ein Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 5$ dargestellt. Auch hier beschreibt die Simulation den Abbau von C_7H_8 zu langsam. Allerdings stimmen die Verläufe von A_1 , C_2H_2 und C_4H_2 gut mit dem Experiment überein. Da die Messwerte jedoch nur bis zu einer Temperatur von 1450 K vorliegen, werden die richtigen Trends für den Hochtemperaturbereich nur angedeutet. Die Bildung von CO und CO_2 tritt ebenfalls erst bei höheren Temperaturen ein. Trotz dieser Verschiebung erzielt die Simulation in qualitativer Hinsicht für beide Äquivalenzverhältnisse eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Testfall S03e. Eine weitere Untersuchung zur Oxidation von C_7H_8 wird in Testfall S03e durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Verläufe des C_7H_8 - und O_2 -Molanteils zeigen, dass der berechnete Abbau dieser Spezies erst bei höheren Temperaturen als im Experiment einsetzt. Dieses Verhalten wurde bereits bei Testfall S03d beobachtet und deutet an, dass das Modell die Reaktionskinetik bei der Verbrennung von C_7H_8 zu langsam beschreibt. In Abbildung 4.19a sind zusätzliche Simulationsergebnisse mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus nach Slavinskaya et al. [182] dargestellt, der dem hier verwendeten Mechanismus als Vorlage dient. Die Ergebnisse mit dem Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] zeigen eine hervor-

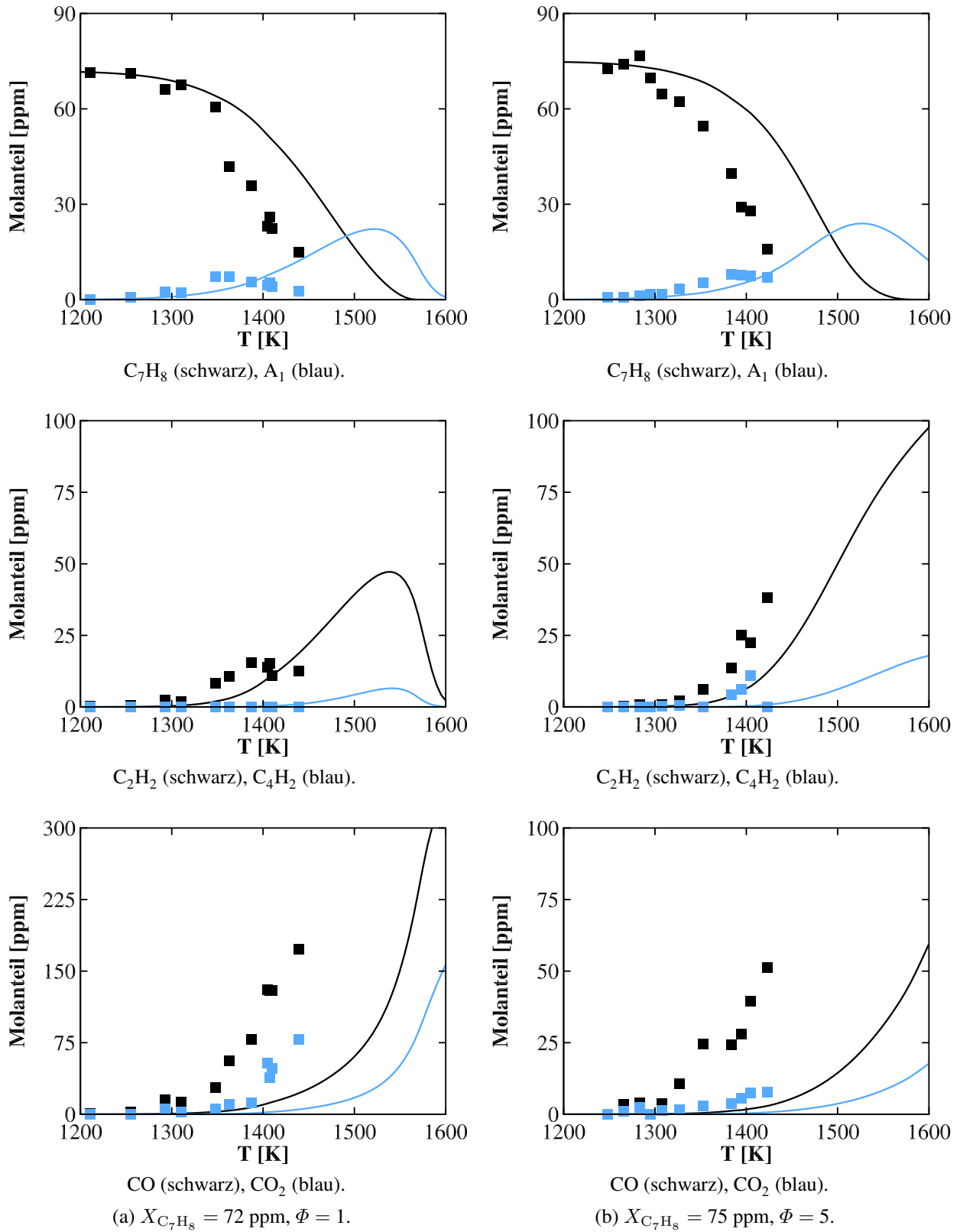


Abbildung 4.18: Testfall S03d. Experiment [176] (Symbole), Simulation (Linien).

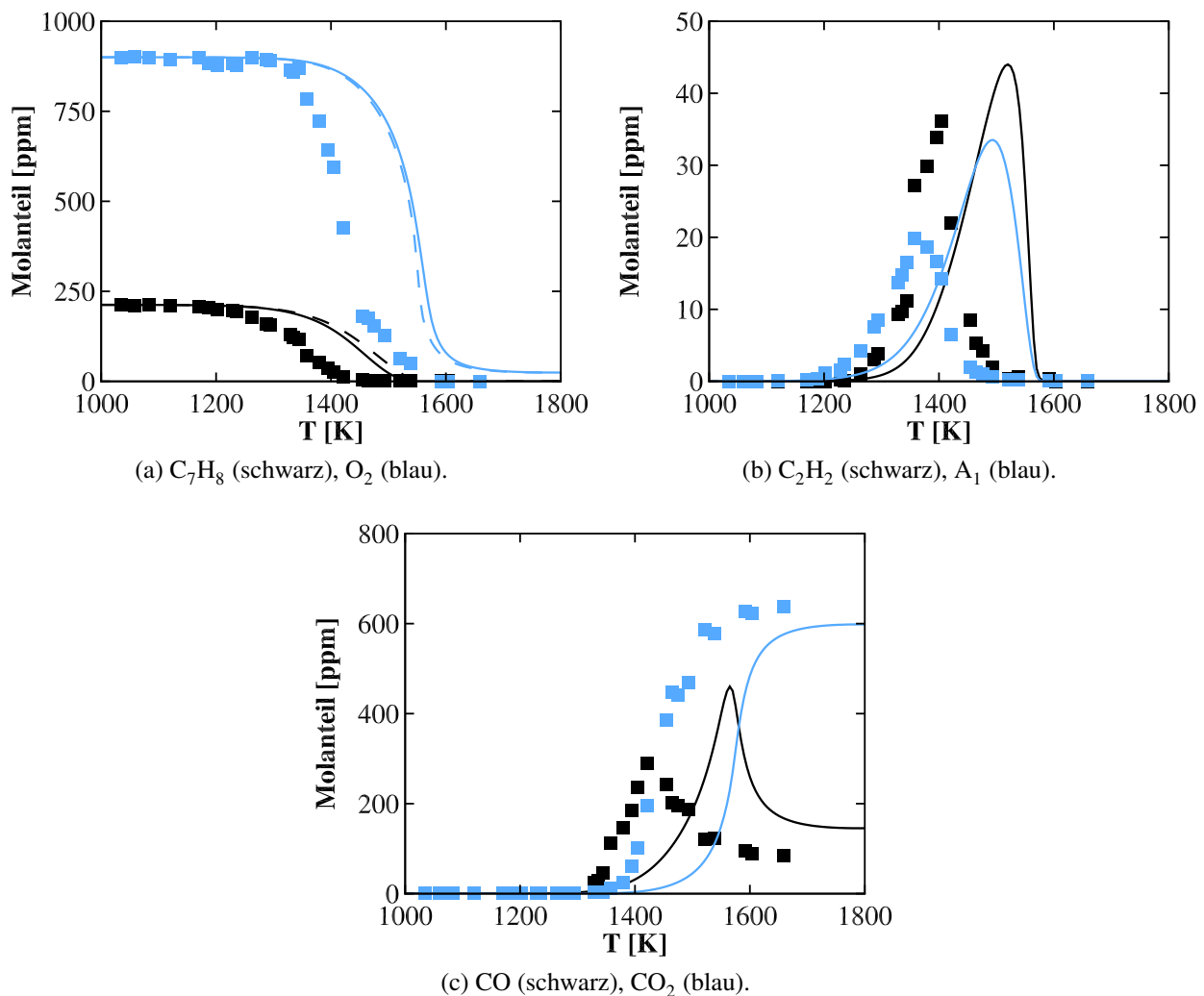


Abbildung 4.19: Testfall S03e. Experiment [119] (Symbole), Simulation mit aktuellem Modell (durchgezogene Linien) und Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] (gestrichelte Linien).

gende Übereinstimmung zu jenen des aktuellen Modells. Demnach wird auch in diesem Fall eine Verzögerung bei der Umsetzung von C_7H_8 vorhergesagt. Aus dieser Beobachtung folgt zum einen der Schluss, dass die Ursache für die Abweichungen bei der C_7H_8 -Verbrennung in der ursprünglich Formulierung des Reaktionsmechanismus [182] liegt. Zum anderen verdeutlicht sie die Komplexität der C_7H_8 -Verbrennung, die selbst mit äußerst ausführlichen Mechanismen nicht ausreichend genau beschrieben wird und deshalb in zukünftigen Arbeiten weitergehend untersucht werden sollte. Die Verzögerung in der Verbrennung von C_7H_8 ist auch in der Bildung von C_2H_2 , A_1 , CO und CO_2 erkennbar, wobei jedoch die berechneten Verläufe dieser Spezies in qualitativer Hinsicht gut mit dem Experiment übereinstimmen. Im Fall von C_2H_2 und CO_2 trifft dies insbesondere auch auf die betragsmäßigen Maximalwerte zu. Dahingegen werden die Maxima in den Verläufen von A_1 und CO um etwa das Doppelte zu hoch berechnet, was angesichts der komplizierten Verbrennung von C_7H_8 ein zufriedenstellendes Ergebnis ist. Demzufolge gibt die Simulation die experimentellen Verläufe in guter Näherung wieder.

Vorhersage der Rußerträge

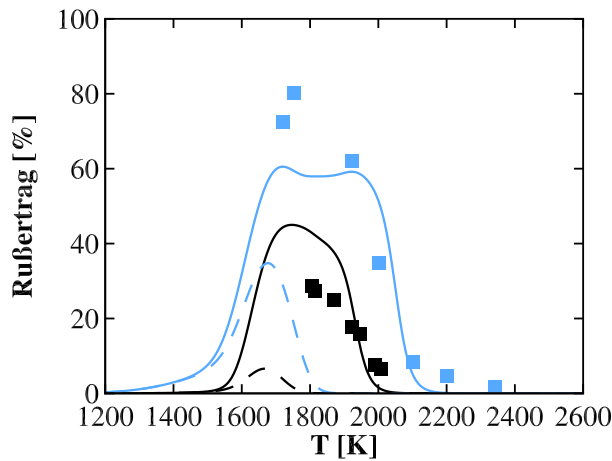
Da PAHs wichtige Rußvorläufer sind, wird an ihnen die Rußbildung in zahlreichen Arbeiten [2, 3, 3, 135, 136, 191] untersucht. Hieraus ergeben sich die Testfälle R03a - R03g. Die Simulation dieser Testfälle wird in Abbildung 4.20 vorgestellt und mit den jeweiligen Experimenten verglichen.

Testfall R03a. Die Abbildungen 4.20a und 4.20b zeigen die Ergebnisse des Testfalls R03a. Darin sind die Rußerträge über der Temperatur für verschiedene Kohlenstoffkonzentrationen dargestellt. Die Ergebnisse beschreiben einen glockenförmigen Verlauf über der Temperatur, der bereits in den vorangegangenen Abschnitten beobachtet und erläutert wurde. Die Simulation trifft die experimentellen Werte in guter Übereinstimmung. Insbesondere wird das Verhalten auch für verschiedene Kohlenstoffkonzentrationen gut abgebildet. Auffällig ist jedoch, dass in den simulierten Verläufen jeweils zwei Maxima auftreten, die mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration stärker ausgeprägt und bei $[C] = 4 \text{ mol/m}^3$ am deutlichsten zu erkennen sind. Das Maximum bei hohen Temperaturen rührt vom Rußwachstum infolge der Anlagerung der temperaturbeständigen Polyine. Um dies zu verdeutlichen, sind in den Abbildungen 4.20a und 4.20b zusätzliche Simulationsergebnisse dargestellt, bei denen das Wachstum durch eben jene Polyine vernachlässigt wird. In diesem Fall ist bei geringen $[C]$ der Betrag des ersten Maximums zu klein. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits in Abbildung 4.9a anhand der C_2H_2 -Pyrolyse vorgestellt. Bei $[C] = 4 \text{ mol/m}^3$ hingegen wird das erste Maximum auch mit diesem Modell gut wiedergegeben, das zweite tritt jedoch nicht auf und der Abfall im Rußertrag erfolgt zu früh. Demzufolge ist das Rußwachstum durch Polyine für die Bildung des zweiten Maximums im Hochtemperaturbereich verantwortlich. Hieraus folgt der Schluss, dass die Anlagerung von Polyinen eine wichtige Wachstumsreaktion in der Rußchemie bei hohen Temperaturen darstellt und nur damit die Breite des Rußertragverlaufs richtig berechnet werden kann.

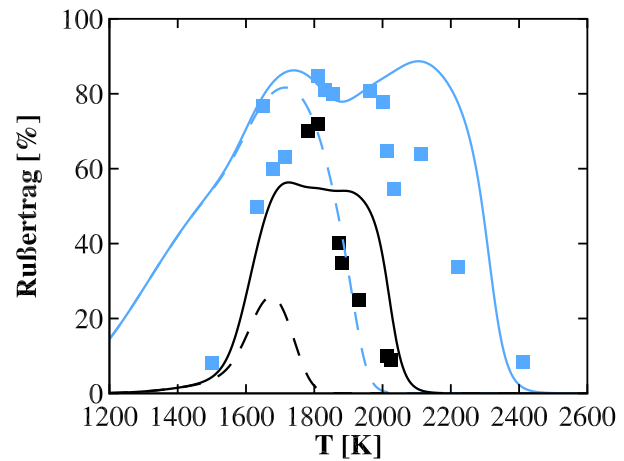
Testfall R03b. Eine weitere Untersuchung zur Rußbildung während der A_1 -Pyrolyse wird am Testfall R03b durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind für verschiedene A_1 -Molanteile in den Abbildungen 4.20c und 4.20d dargestellt. Für alle X_{A_1} bildet die Simulation die experimentellen Verläufe des Rußertrags gut ab. Lediglich die Simulation mit dem maximalen Molanteil $X_{\text{A}_1} = 1 \%$ zeigt eine Abweichung und führt zu einem um die Hälfte geringeren Maximum im Rußertrag. Angesichts der Komplexität und Unsicherheiten im Hinblick auf die Rußbildung ist dies dennoch ein sehr gutes Ergebnis.

Testfall R03c. Ähnliche Beobachtungen wie bei Testfall R03b werden in Abbildung 4.20e für den Testfall R03c gemacht: Die Simulation sagt den Verlauf des Rußertrags für verschiedene A_1 -Molanteile gut voraus, beschreibt aber mit steigendem X_{A_1} den jeweiligen Maximalwert zu gering. Dies führt dazu, dass bei $X_{\text{A}_1} = 2 \%$ nur noch 60 % des maximalen Rußertrags erreicht werden. Trotz dieser Abweichung wird die Breite der Verläufe in allen Fällen gut wiedergegeben und somit insgesamt eine gute Übereinstimmung zum Experiment erzielt.

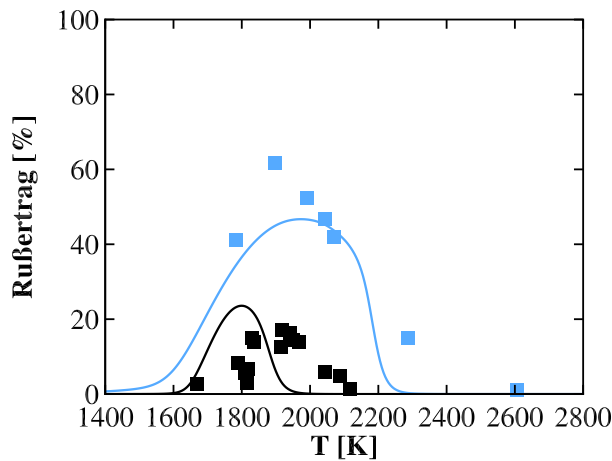
Testfall R03d. Die Rußbildung bei der Oxidation von A_1 wird unter fetten Bedingungen in Testfall R03d untersucht und die Ergebnisse hierzu in Abbildung 4.20f dargestellt. Die Simulation gibt sowohl den Verlauf als auch den Maximalwert des Rußertrags sehr gut wieder. Der Abfall bei hohen



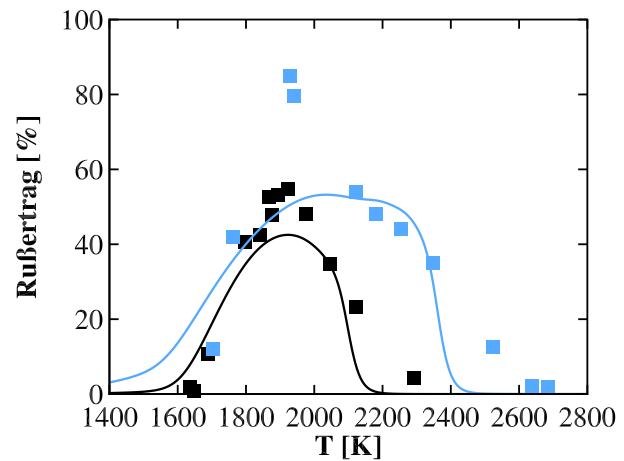
(a) Testfall R03a bei Variation der Kohlenstoffkonzentration $[\text{mol/m}^3]$: $[C] = 0,4$ (schwarz), $[C] = 1$ (blau).



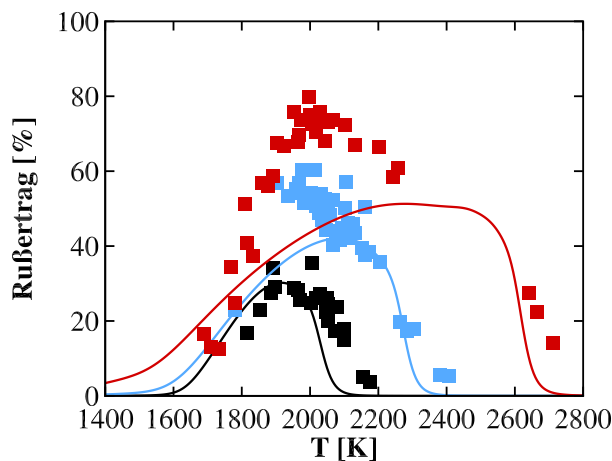
(b) Testfall R03a bei Variation der Kohlenstoffkonzentration $[\text{mol/m}^3]$: $[C] = 0,8$ (schwarz), $[C] = 4$ (blau).



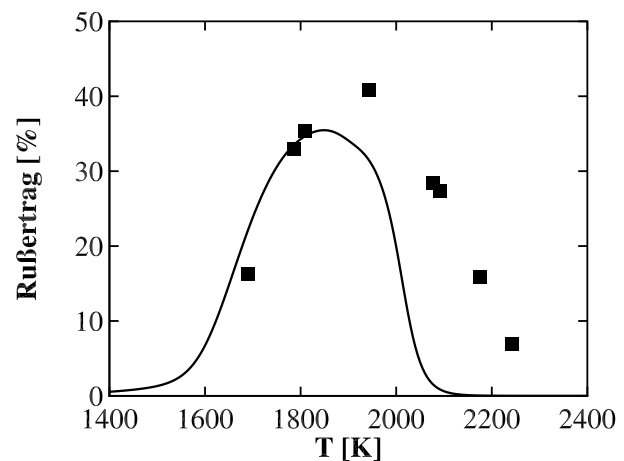
(c) Testfall R03b. $X_{A_1} = 0,175\%$ (schwarz), $X_{A_1} = 0,62\%$ (blau).



(d) Testfall R03b. $X_{A_1} = 0,47\%$ (schwarz), $X_{A_1} = 1\%$ (blau).



(e) Testfall R03c. $X_{A_1} = 0,5\%$ (schwarz), $X_{A_1} = 1\%$ (blau), $X_{A_1} = 2\%$ (rot).



(f) Testfall R03d.

Abbildung 4.20: Testfälle R03a - R03g. Experiment [2, 3, 135, 136, 191] (Symbole), Simulation mit aktuellem Modell (durchgezogene Linien) und ohne Rußwachstum durch Polyine (gestrichelte Linien).

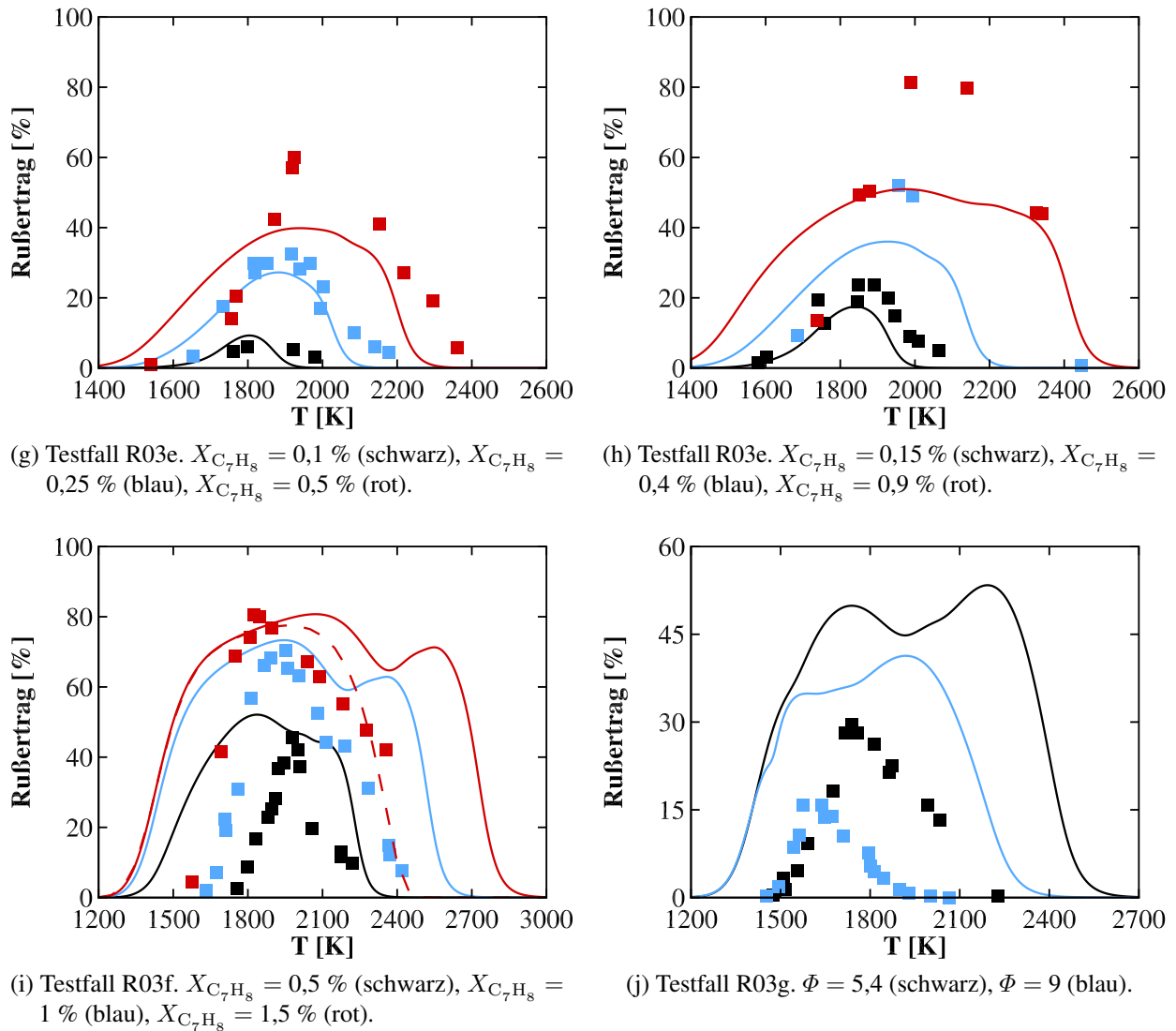


Abbildung 4.20 (Fortsetzung): Testfälle R03a - R03g. Experiment [2, 3, 135, 136, 191] (Symbole), Simulation mit aktuellem Modell (durchgezogene Linien) und ohne Rußwachstum durch Polyine (gestrichelte Linien).

Temperaturen ($T \geq 2000$ K) erfolgt jedoch früher als im Experiment, sodass die entsprechenden Werte in diesem Bereich leicht kleiner sind. Diese Abweichung ist jedoch gering, sodass auch in diesem Fall eine gute Übereinstimmung gegeben ist.

Testfall R03e. Testfall R03e untersucht die Pyrolyse von C_7H_8 . Die Ergebnisse hierzu sind für verschiedene C_7H_8 -Molanteile in den Abbildungen 4.20g und 4.20h dargestellt. Für $X_{C_7H_8} \leq 0,25\%$ ist eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu beobachten. Mit steigendem Anteil von C_7H_8 werden die Verläufe der Rußerträge zwar weiterhin gut wiedergegeben, ihre Maximalbeträge nehmen jedoch gegenüber dem Experiment ab. Dieses Verhalten wurde bereits bei der Pyrolyse von A_1 in den Testfällen R03b und R03c beobachtet. Demnach scheint das Modell die Rußbildung bei der Pyrolyse aromatischer Brennstoffe mit erhöhtem Brennstoffanteil im Allgemeinen zu unterschätzen. Ursachen hierfür können die komplexen kinetischen Vorgänge bei der Verbrennung aromatischer Kohlenwasserstoffe sein [175–177], die es in zukünftigen Arbeiten noch ausgiebiger zu untersuchen gilt. Allerdings wird die Breite der Rußertragsverläufe in allen Fällen

gut vorhergesagt, weshalb die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment insgesamt zufriedenstellend ist.

Testfall R03f. Der Testfall R03f konzentriert sich ebenfalls auf die Untersuchung der Rußbildung bei der Pyrolyse von C_7H_8 . Abbildung 4.20i zeigt die entsprechenden Ergebnisse für verschiedene Molanteile von C_7H_8 . Für alle $X_{C_7H_8}$ gibt die Simulation die experimentellen Verläufe der Rußerträge in guter Näherung wieder. Insbesondere werden auch die Maximalwerte betragsmäßig gut vorhergesagt. Auffällig ist jedoch das zweite Maximum in den Verläufen bei $X_{C_7H_8} = 1\%$ und $1,5\%$, das bereits in Testfall R03a beobachtet wurde und vom Rußwachstum durch Anlagerung von Polyinen an die Rußpartikel rührt. Um den Einfluss dieses Vorgangs erneut zu verdeutlichen, ist für $X_{C_7H_8} = 1,5\%$ zusätzlich das Ergebnis bei Vernachlässigung dieses Effekts in Abbildung 4.20i dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf eine Darstellung entsprechender Ergebnisse bei allen weiteren C_7H_8 -Molanteilen verzichtet. Man erkennt deutlich, dass die Anlagerung von Polyinen die Bildung des zweiten Maximums hervorruft. Außerdem führt dieser Vorgang dazu, dass bei Testfall R03f der Verlauf etwas breiter ist als im Experiment. Bei Testfall R03a hingegen konnte die Breite nur durch Berücksichtigung dieses Vorgangs richtig abgebildet werden. Dieser Umstand zeigt, wie unterschiedlich sich die Rußbildung bei verschiedenen Brennstoffen verhält (A_1 bei Testfall R03a, C_7H_8 bei Testfall R03f). Dementsprechend herausfordernd ist die Formulierung eines allgemein gültigen Rußmodells. Vor diesem Hintergrund befinden sich die beobachteten Abweichungen im Rahmen der akzeptierten Fehlertoleranz.

Testfall R03g. Testfall R03g untersucht die Rußbildung bei der Oxidation von C_7H_8 . Die Ergebnisse hierzu sind für die Äquivalenzverhältnisse $\Phi = 5,4$ und $\Phi = 9$ in Abbildung 4.20j dargestellt. In beiden Fällen wird der Verlauf des Rußertrags von der Simulation qualitativ gut abgebildet, allerdings sind die Maximalwerte etwa doppelt so hoch. Für $\Phi = 9$ ist erneut ein zweites Maximum zu beobachten, das nachgewiesenermaßen vom Rußwachstum infolge von Polyinanlagerung bei hohen Temperaturen zustande kommt. Trotz der Abweichungen in den Maximalbeträgen demonstriert Testfall R03g, dass das Modell die Tendenzen in den Rußertragsverläufen bei einer Variation des Äquivalenzverhältnisses gut vorhersagt und somit das experimentelle Verhalten richtig wiedergibt.

4.4 Oxidation von Kohlenwasserstoffgemischen und Jet A1

Nachdem in Abschnitt 4.2 das Abrandverhalten langkettiger Kohlenwasserstoffe und in Abschnitt 4.3 jenes aromatischer Kohlenwasserstoffe erfolgreich simuliert wurde, stehen in diesem Abschnitt die Verbrennungsvorgänge bei Gemischen dieser Brennstoffe im Vordergrund. Die Motivation hierbei liegt darin, die Zusammensetzung eines Ersatzbrennstoffes zu formulieren, der ähnliche Verbrennungseigenschaften und Rußneigungen aufweist wie Jet A1. Zu diesem Zweck wird das Modell zunächst gegen ein Stoßrohrexperiment validiert, bei dem ein Brennstoffgemisch zum Einsatz kommt, dessen Zusammensetzung exakt definiert ist. Anschließend erfolgt die Validierung gegen ein entsprechendes Experiment mit dem Brennstoff Jet A1. Die experimentellen Ergebnisse beider Testfällen sind der Arbeit von Malewicki [119] entnommen und die Betriebsbedingungen hierzu in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Leider existieren in der Literatur keine Stoßrohrexperimente, in denen die Rußkonzentration für komplexe Brennstoffgemische oder Jet A1 gemessen wurden.

| Bezeichnung | Brennstoffgemisch | Betriebsbedingungen | Quelle |
|-------------|--|--|--------|
| S04a | $nC_{10}H_{22}$ / iC_8H_{18} / C_7H_8 / O_2 / Ar | $p = 21,9 - 33,1$ bar, $T = 800 - 1800$ K, $X_{nC_{10}H_{22}} = 40$ ppm, $X_{iC_8H_{18}} = 31$ ppm, $X_{C_7H_8} = 22$ ppm, $\Phi = 1,02$, $\tau = 1,24 - 2,81$ ms | [119] |
| S04b | Jet A1 / O_2 / Ar | $p = 16,3 - 28,7$ bar, $T = 800 - 1800$ K, $X_{O_2} = 679 - 2725$ ppm, $\Phi = 0,46 - 1,86$, $\tau = 1,24 - 3,32$ ms | [119] |

Tabelle 4.7: Überblick der Stoßrohrexperimente mit Kohlenwasserstoffgemischen und Jet A1 bei Messung von Spezieskonzentrationen.

Vorhersage der Spezieskonzentrationen

Testfall S04a. In Testfall S04a wird die Oxidation eines Brennstoffgemisches bestehend aus $nC_{10}H_{22}$, iC_8H_{18} und C_7H_8 untersucht. Die hierbei verwendeten Einzelkomponenten sind derart gewählt, dass sie für die Formulierung eines technisch relevanten Brennstoffs, wie z.B. Jet A1, geeignet sind. Das Abbrandverhalten jeder einzelnen Komponente wurde bereits in den vorangegangenen Abschnitten untersucht und mit dem Modell der vorliegenden Arbeit erfolgreich abgebildet. Dabei wurde lediglich die Verbrennung von C_7H_8 gegenüber den Experimenten leicht verzögert vorhergesagt. Abbildung 4.21 stellt die Simulationsergebnisse den experimentellen gegenüber. Sowohl die Verläufe jeder einzelnen Brennstoffkomponente als auch jener des Oxidators O_2 werden von der Simulation in exzellenter Übereinstimmung zum Experiment wiedergegeben. Selbst die Verzögerung im Abfall des C_7H_8 -Verlaufs, die in Abschnitt 4.3 zu beobachten war, tritt bei der Verwendung des Brennstoffgemisches nicht auf. Eine mögliche Ursache hierfür liegt darin, dass der betrachtete Prozess maßgeblich von der Verbrennung der Hauptkomponenten $nC_{10}H_{22}$ und iC_8H_{18} getrieben ist, die ausreichend Energie für den Abbau von C_7H_8 freisetzt. Die experimentellen Verläufe der Spezies C_2H_2 und A_1 , die für die Rußbildung wichtig sind, werden ebenfalls gut getroffen und betragsmäßig um einen Faktor von 2 bzw. 3 zu hoch berechnet. Gleiches gilt für den Verlauf von CO. Angesichts der Komplexität des untersuchten Brennstoffgemisches und der damit verbundenen komplizierten Reaktionskinetik sind derartige Abweichungen akzeptabel. Der Verlauf des CO_2 -Massenanteils wird hingegen in guter Übereinstimmung zum Experiment vorhergesagt. Die vorgestellten Simulationsergebnisse zeigen, dass das Modell nicht nur die Verbrennung einzelner Brennstoffkomponente richtig abbildet, sondern auch die Verbrennung von Gemischen dieser Komponenten erfolgreich vorherzusagen vermag. Letzteres deutet an, dass das Modell für die Simulation realer Brennstoffe geeignet ist.

Testfall S04b. Testfall S04b untersucht die Verbrennung von Jet A1 für verschiedene Äquivalenzverhältnisse Φ . In der Simulation wird Jet A1 über einen Ersatzbrennstoff bestehend aus $nC_{10}H_{22}$, iC_8H_{18} und C_7H_8 modelliert. Die exakte Zusammensetzung hierfür ist in Tabelle 4.8 angegeben und wird im Folgenden als Jet A1-Referenzmodell bezeichnet. In Tabelle 4.8 sind auch weitere Zusammensetzungen angegeben, die in diesem Abschnitt ebenfalls noch untersucht werden. Der Vergleich von Simulationsergebnissen mit den entsprechenden Experimenten ist in Abbildung 4.22

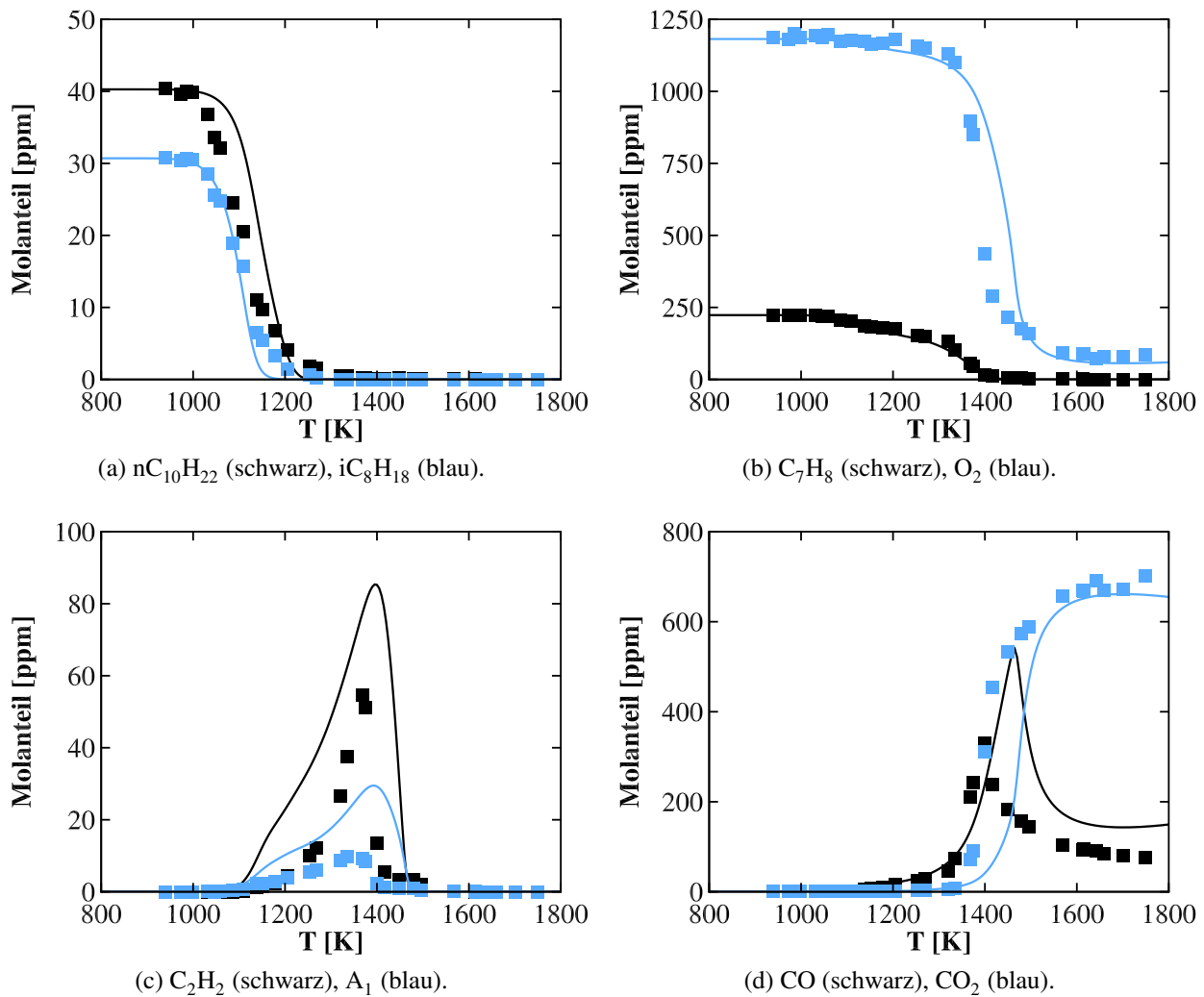


Abbildung 4.21: Testfall S04a. Experiment [119] (Symbole), Simulation (Linien).

dargestellt. Für alle Φ gibt die Simulation die Verläufe des O_2 -Molanteils sehr genau wieder. Da Jet A1 aus zahlreichen Komponenten besteht [35, 134] und ein entsprechender Molanteil hierfür nicht detektierbar ist, ist die gute Übereinstimmung in den O_2 -Verläufen ein Indiz dafür, dass das Modell den Abbau von Jet A1 gut beschreibt. Die Verläufe der C_2H_2 -Molanteile werden unabhängig vom betrachteten Φ ebenfalls gut von der Simulation wiedergegeben. Da C_2H_2 die maßgebliche Wachstumsspezies in der Rußchemie ist, ist dies ein wichtiges Ergebnis im Hinblick auf die Rußmodellierung. Die Verläufe der Molanteile für die Rußvorläufer A_1 und C_7H_8 sind ebenfalls in Abbildung 4.22 dargestellt. Die A_1 -Verläufe werden gut vorhergesagt, insbesondere für $\Phi = 0,46$ wird eine hervorragende Übereinstimmung erzielt. Mit zunehmendem Φ wird die Abweichung zu den experimentellen Werte jedoch größer, sodass die Simulation im Fall von $\Phi = 1,86$ beim Maximalwert um etwa 50 % höher liegt. Trotz dieser Abweichung ist das Ergebnis äußerst zufriedenstellend, insbesondere wenn man bedenkt, dass die Verbrennung von Jet A1 und die Bildung von aromatischen Zwischenprodukten sehr komplexe Vorgänge sind. Da C_7H_8 als Komponente in der Formulierung des Ersatzbrennstoffs vorgegeben wird, ist ihr berechneter Verlauf nicht mit jenem aus dem Experiment vergleichbar. Wichtig hierbei ist jedoch, dass C_7H_8 für alle Φ bei hohen Temperaturen ($T \geq 1500$ K) vollständig umgesetzt wird und somit analog zum Experiment kein C_7H_8 mehr vorliegt. Folglich wird die berechnete Rußbildung nicht durch einen Überschuss von

| Bezeichnung | Molanteile [%] | | | |
|--------------------------------|-----------------|--------------|----------|---------|
| | $nC_{10}H_{22}$ | iC_8H_{18} | C_7H_8 | PAH_1 |
| Jet A1-Referenzmodell | 65 | 23 | 12 | 0 |
| Jet A1-Modell mit 2 % PAH_1 | 65 | 23 | 10 | 2 |
| Jet A1-Modell mit 6 % PAH_1 | 65 | 23 | 6 | 6 |
| Jet A1-Modell mit 12 % PAH_1 | 65 | 23 | 0 | 12 |

Tabelle 4.8: Zusammensetzung der untersuchten Ersatzbrennstoffe für Jet A1

C_7H_8 in diesem Bereich begünstigt. Des Weiteren sind die Verläufe der CO- und CO_2 -Molanteile in Abbildung 4.22 dargestellt. Die Simulation erzielt auch hierbei für alle Φ eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Verläufen, wodurch ein weiteres Mal demonstriert wird, dass das Modell die Verbrennung von Jet A1 für verschiedene Bedingungen genau vorhersagt.

Einfluss der Reaktionskinetik. Es wurde bereits mehrfach erwähnt, dass der Gasphasenmechanismus aus dem Mechanismus von Slavinskaya et al. [182] abgeleitet wurde und in reduzierter Form vorliegt. Um zu prüfen, welche Auswirkung die Reduktion auf die Vorhersage der Jet A1-Kinetik hat, wird in Abbildung 4.23 das vorliegende Modell dem ursprünglichen Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] für den Testfall S04b mit $\Phi = 1,86$ gegenübergestellt. Das Äquivalenzverhältnis $\Phi = 1,86$ wird aus dem Grund gewählt, weil die Abweichungen zu den experimentellen Daten in diesem Fall am größten sind. Abbildung 4.23a zeigt die Verläufe der O_2 - und C_2H_2 -Molanteile, die für beide Mechanismen nahezu identisch sind und die experimentellen Ergebnisse in guter Übereinstimmung treffen. Gleiches gilt für die CO- und CO_2 -Verläufe, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind. Unterschiede zwischen den beiden Mechanismen sind jedoch in den Verläufen der aromatischen Spezies A_1 und C_7H_8 zu erkennen (Abb. 4.23b). Der detaillierte Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] gibt den Abbau von C_7H_8 langsamer wieder als das aktuelle Modell, wodurch der C_7H_8 -Molanteil im Temperaturbereich zwischen 1400 und 1500 K um ein Vielfaches höher ist als im Experiment. Das aktuelle Modell sagt den C_7H_8 -Verlauf in diesem Bereich deutlich besser voraus. Die Verzögerung im Abbau von C_7H_8 äußert sich im Verlauf des A_1 -Molanteils dadurch, dass der Mechanismus von Slavinskaya et al. [182] den Maximalwert für A_1 um ca. 30 % geringer berechnet. Um einen ähnlichen Wert (50 %) beschreibt das aktuelle Modell das A_1 -Maximum zu hoch. Demnach liegen die Abweichungen diesbezüglich in der selben Größenordnung. Insgesamt zeigt die Gegenüberstellung beider Modelle zum einen, dass das aktuelle Modell die Reaktionskinetik von Jet A1 ähnlich gut beschreibt wie der detaillierte Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182]. Zum anderen wird gezeigt, dass selbst bei Verwendung eines äußerst ausführlichen Mechanismus die Vorhersage der Jet A1-Kinetik mit einigen Unsicherheiten verbunden ist.

Einfluss der Brennstoffzusammensetzung. Wie bereits erwähnt, sind in Tabelle 4.8 weitere Brennstoffzusammensetzungen definiert, die anhand des Testfalls S04b untersucht werden sollen. Die Motivation hierbei liegt darin, dass in realem Jet A1 größere Aromaten enthalten sind (z.B. Xylole und Naphthalin [174]), die jedoch nicht vom aktuellen Modell aufgelöst, sondern über die erste PAH-Klasse beschrieben werden. Um den Einfluss der größeren Aromaten zu simulieren, wird der Anteil an C_7H_8 im Brennstoff sukzessiv reduziert und durch PAH_1 ersetzt. Die Ergebnisse mit

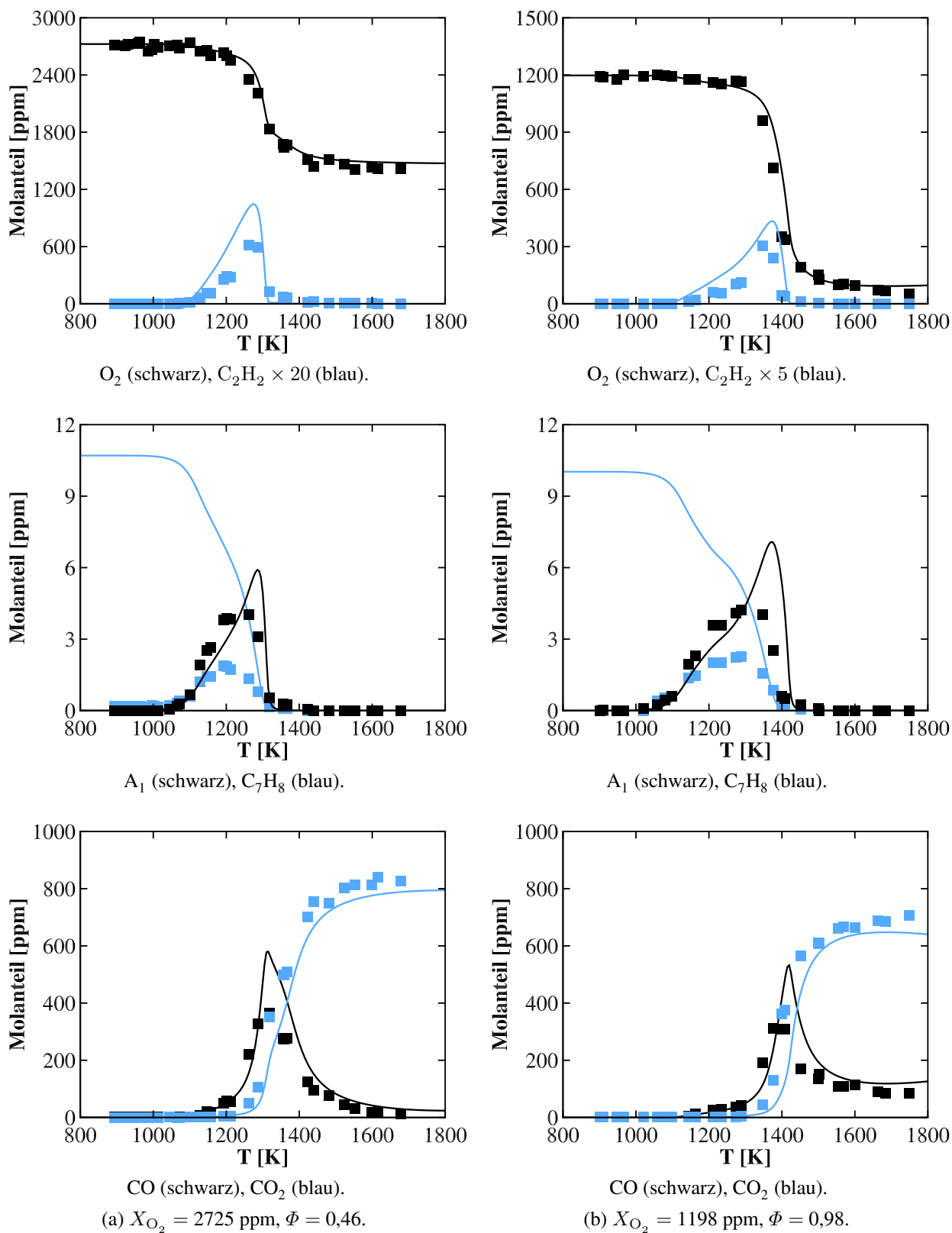
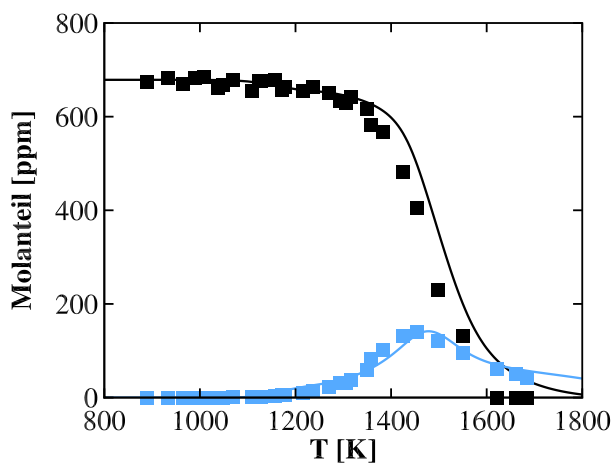
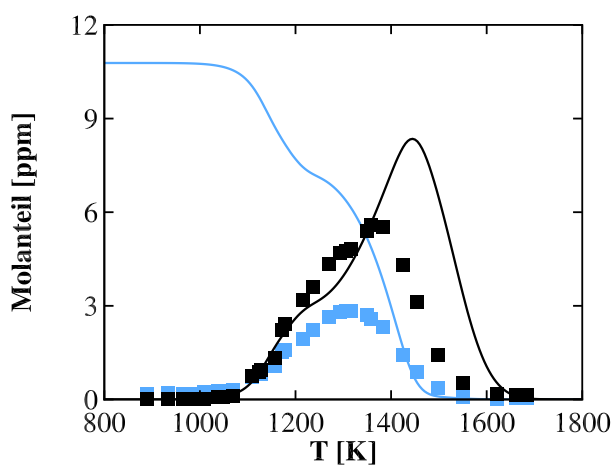


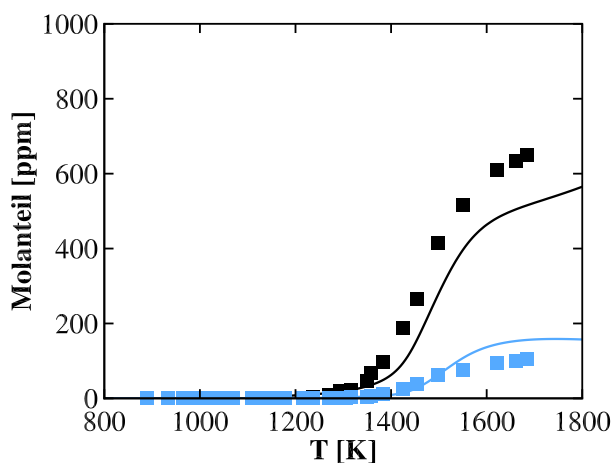
Abbildung 4.22: Testfall S04b. Experiment [119] (Symbole), Simulation bei Verwendung des Jet A1-Referenzmodells (Linien).



O_2 (schwarz), C_2H_2 (blau).



A_1 (schwarz), C_7H_8 (blau).



CO (schwarz), CO_2 (blau).

(c) $X_{O_2} = 679$ ppm, $\Phi = 1,86$.

Abbildung 4.22 (Fortsetzung): Testfall S04b. Experiment [119] (Symbole), Simulation bei Verwendung des Jet A1-Referenzmodells (Linien).

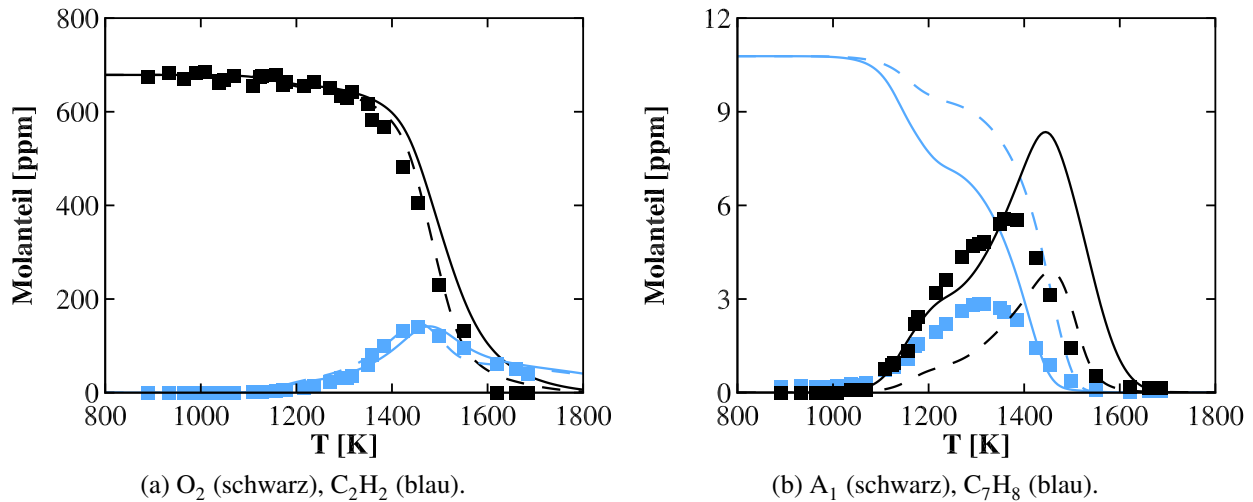


Abbildung 4.23: Testfall S04b, $\Phi = 1,86$. Experiment [119] (Symbole), Simulation mit aktuellem Modell (durchgezogene Linien) und mit Mechanismus nach Slavinskaya et al. [182] (gestrichelte Linie), jeweils bei Verwendung des Jet A1-Referenzmodells.

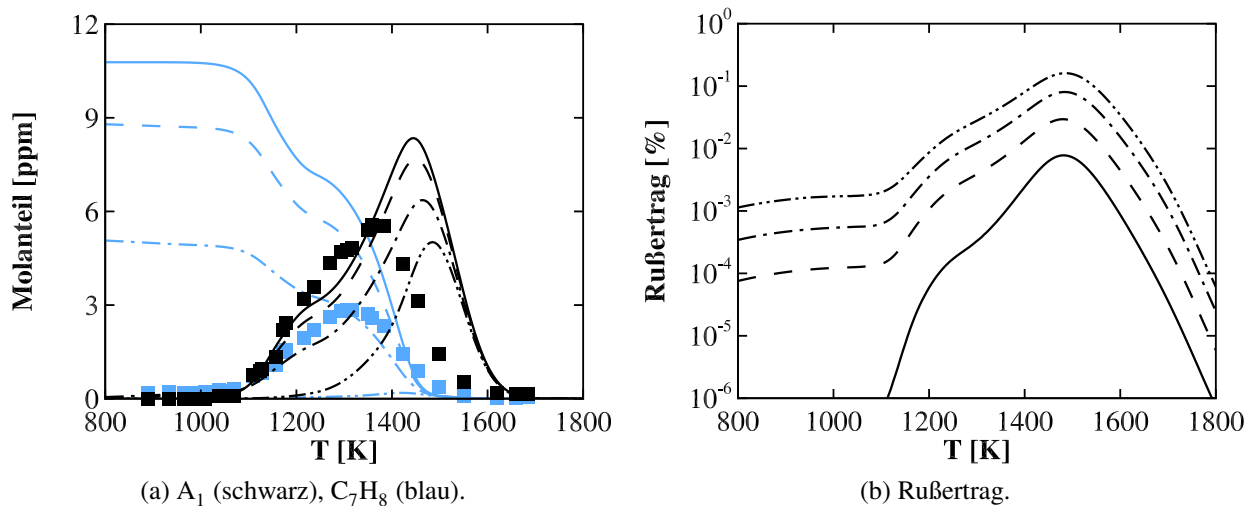


Abbildung 4.24: Testfall S04b, $\Phi = 1,86$. Experiment [119] (Symbole), Simulation bei Verwendung des Jet A1-Referenzmodells (durchgezogene Linie) sowie der Jet A1-Modelle mit 2 % (gestrichelte Linie), 6 % (Strich-Punkt Linie) und 12 % PAH_1 (Strich-Punkt-Punkt Linie).

den entsprechenden Zusammensetzungen sind für den Testfall S04b mit $\Phi = 1,86$ in Abbildung 4.24 dargestellt. Das Äquivalenzverhältnis $\Phi = 1,86$ wird deshalb gewählt, weil unter diesen Bedingungen am meisten Ruß gebildet wird. Abbildung 4.24 beschränkt sich auf die Darstellung der Verläufe der Molanteile von A_1 und C_7H_8 . Die Verläufe der Spezies O_2 , C_2H_2 , CO und CO_2 werden nicht abgebildet, weil sie für jede untersuchte Variation der Brennstoffzusammensetzung mit den Ergebnissen der Jet A1-Referenzzusammensetzung übereinstimmen. Aus Abbildung 4.24a wird deutlich, dass sich die einzelnen Jet A1-Modelle im ursprünglichen C_7H_8 -Anteil unterscheiden. Das Modell mit einem PAH_1 -Anteil von 6 % trifft hierbei den experimentellen Verlauf des C_7H_8 -Profils für Temperaturen oberhalb von 1300 K am besten. Verzichtet man hingegen gänzlich auf die Vorgabe von C_7H_8 als Brennstoffkomponente, so ist der berechnete Anteil von C_7H_8 viel geringer als im Experiment. Die Variation der Brennstoffzusammensetzung hat ebenfalls einen Einfluss auf den

Verlauf des A_1 -Molanteils. Hierbei ist zu beobachten, dass der A_1 -Molanteil mit einer stetigen Erhöhung des PAH_1 -Anteils kontinuierlich fällt. Der Grund hierfür liegt darin, dass mit zunehmendem PAH_1 -Anteil weniger C_7H_8 im Brennstoff vorhanden ist, das vorzugsweise zu A_1 reagiert. Gleichzeitig führt ein größerer PAH_1 -Anteil zu einer stärkeren Bildung von Ruß, der nicht wieder zu Gasphasenspezies rückreagiert. Letzteres ist auch anhand des Rußertrags in Abbildung 4.24b dargestellt. Man erkennt, dass der Rußertrag mit zunehmendem PAH_1 -Anteil steigt. Wichtiger ist jedoch in diesem Zusammenhang, dass bereits bei der Verwendung von Jet A1-Modellen mit einem geringen PAH_1 -Anteil (2 %) Ruß bereits im Niedertemperaturbereich ($T \leq 1100$ K) vorhergesagt wird. Diese Erkenntnis kann genutzt werden, um die Rußbildung für den Brennstoff Jet A1 in einem breiteren Bereich genau abzubilden und wird an einer laminaren, nicht-vorgemischten Jet A1-Flamme weiterführend in Abschnitt 5.3 untersucht.

5 Validierung an rotationssymmetrischen Jetflammen

Neben der Reaktionskinetik, die bereits in Kapitel 4 ausführlich untersucht wurde, sind Transportvorgänge wichtig für den Verbrennungsprozess. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Mischung zwischen Brennstoff und Oxidator von großer Bedeutung, weil sie einige Aspekte der Verbrennung entscheidend beeinflusst: Während sich unter mageren Bedingungen die Zündung des Brennstoff/Luft-Gemisches als schwierig erweist [106], werden bei einer stöchiometrischen Mischung hohe Temperaturen erreicht, die zu einer kritischen Belastung der Brennkammerwände führen können und die Bildung von schädlichen Stickoxiden (NO_x) fördern. Unter fetten Bedingungen hingegen ist nicht ausreichend Luft vorhanden, um den Brennstoff vollständig zu oxidieren, was die Rußbildung begünstigt. Letzterer Aspekt wird häufig an rotationssymmetrischen Jetflammen untersucht, weshalb hierzu in der Literatur zahlreiche gut dokumentierte Datensätze mit Messungen der Temperatur-, Spezies- und Rußverläufe vorhanden sind [94, 108, 124, 161–163, 168, 169, 195, 196]. Die meisten dieser Experimente verwenden kurzketten Kohlenwasserstoffe als Brennstoffe [94, 108, 124, 168, 169], in jüngster Zeit rücken jedoch auch langkettigen Brennstoffe vermehrt in den Vordergrund [97, 161–163, 195, 196], weil sie die Verbrennung realer Brennstoffe, wie z.B. Jet A1, besser abbilden [40]. Die Simulation solcher Flammen kann aus Symmetriegründen auf kleinen Rechengebieten durchgeführt werden, was die Rechenzeit begünstigt und dadurch eine umfassende Validierung des Rußmodells ermöglicht. In diesem Kapitel wird das Rußmodell zunächst gegen zwei C_2H_4 -Flammen validiert (Abschnitt 5.1). Anschließend wird die Komplexität des Brennstoffes erhöht und das Modell in Abschnitt 5.2 an einer $\text{nC}_{10}\text{H}_{22}$ -Flamme untersucht. Abschließend erfolgt in Abschnitt 5.3 die Validierung gegen eine laminare Jet A1-Flamme.

5.1 Laminare Ethylen-Diffusionsflammen

In den Arbeiten von Santoro et al. [168, 169] wurden zwei laminare rußende C_2H_4 -Diffusionsflammen untersucht, die dort als Flamme 2 bzw. 4 bezeichnet werden. Die Besonderheit dieser Flammen liegt darin, dass bei Flamme 2 der entstandene Ruß stromab der Hauptreaktionszone vollständig oxidiert wird, während bei Flamme 4 selbst im Abgas noch Ruß in größeren Mengen vorhanden ist und in Form von Rauch optisch sichtbar wird. Dementsprechend wird in der vorliegenden Arbeit die Bezeichnung einer nicht-rauchenden bzw. rauchenden Flamme eingeführt. Das Verhalten beider Flammen gibt Aufschlüsse über die Rußoxidation und wurde aus diesem Grund bereits in zahlreichen weiteren Arbeiten untersucht [12, 14, 91, 95, 96, 114, 125]. Außerdem stellt insbesondere die rauchende Flamme einen durchaus relevanten Testfall für Flugtriebwerksbrennkammern dar, bei

| Testfall | Brennstoff | | | Luft | | | |
|----------------|---|-----------------|----------------------------|---|-----------------|------------------|------------------|
| | $\bar{u} \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right]$ | $T \text{ [K]}$ | $Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$ | $\bar{u} \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right]$ | $T \text{ [K]}$ | Y_{O_2} | Y_{N_2} |
| nicht-rauchend | 3,98 | 300 | 1 | 8,9 | 300 | 0,23 | 0,77 |
| rauchend | 5,05 | 300 | 1 | 13,3 | 300 | 0,23 | 0,77 |

Tabelle 5.1: Randbedingungen für die nicht-rauchende und rauchende Flamme nach Santoro et al. [168, 169].

denen Ruß unter fetten Bedingungen in der Hauptreaktionszone entsteht und anschließend durch die Zufuhr von Sekundärluft stark verdünnt und nur teilweise oxidiert wird. Die korrekte Vorhersage dieses Verhaltens ist demzufolge eine wichtige Anforderung an das Rußmodell der vorliegenden Arbeit und wird in diesem Abschnitt geprüft.

Die Brennergeometrie ist einfach gehalten und besteht aus einem Brennstoffrohr mit 11,1 mm Innendurchmesser, das von einem 101,6 mm großen, Luft durchströmten Zylinder umgeben ist. Die Brennstoffleitung ragt dabei 4 mm in den Zylinder hinein. Detailliertere Angaben zur Konfiguration sind den Arbeiten von Santoro et al. [168, 169] zu entnehmen. Die Simulationen werden auf einem 3°-axialsymmetrischen Rechengitter mit 22840 Gitterzellen durchgeführt, das in den Bereichen der Mischung und Verbrennung feiner aufgelöst ist. Um die Unabhängigkeit der Lösung vom verwendeten Rechengitter zu gewährleisten, werden zusätzliche Simulationen auf zwei feineren Rechengittern (31820 und 41202 Gitterzellen) durchgeführt und ebenfalls vorgestellt. Die Randbedingungen der nicht-rauchenden und rauchenden Flamme sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Das Geschwindigkeitsprofil einer laminaren, voll ausgebildeten Rohrströmung wird am Brennstoffeinlass vorgegeben. Die Temperatur der Brennerwand wird in allen Fällen auf einen festen Wert von 300 K gesetzt.

In Abbildung 5.1 ist die Verteilung der Temperatur und des Rußvolumenbruchs für beide Flammen dargestellt. Die nicht-rauchende Flamme ist dabei jeweils oben und die rauchende jeweils unten abgebildet. Die Temperaturverteilung zeigt ein typisches Bild für Diffusionsflammen: Da in den Flammenflügeln die Mischung zwischen Brennstoff und Oxidator stattfindet, treten hier auch die maximalen Temperaturen in Höhe von 2100 K auf. Zur Achse hin klingt die Temperatur ab, sodass ein maximaler Axialwert von 1700 K im Fall der nicht-rauchenden und 1500 K im Fall der rauchenden Flamme erreicht wird. Wie noch gezeigt wird, ist der Unterschied in den axialen Maximaltemperaturen eine Folge der Rußbildung. Im Bereich der Flammenflügel zeigen beide Flammen jedoch eine sehr ähnliche Temperaturverteilung.

Die Verteilung des Rußvolumenbruchs zeigt, dass Ruß hauptsächlich in den Flammenflügeln auf der dem Brennstoff zugewandten Seite der Temperaturspitzen entsteht und anschließend zur Achse transportiert wird. In diesem Bereich liegt eine hohe Konzentration von C_2H_2 sowie der längerketigen Polyine C_4H_2 , C_6H_2 , ..., C_{12}H_2 vor, sodass hier das PAH-Wachstum eine dominante Rolle einnimmt und schließlich zur Rußbildung führt. Infolge des Rußwachstums tritt der maximale Rußvolumenbruch in einem Abstand von 35 mm zum Brenner im Fall der nicht-rauchenden Flamme und 40 mm im Fall der rauchenden Flamme auf. Dabei werden Maximalwerte von 9,1 ppm in der nicht-rauchenden bzw. 9,7 ppm in der rauchenden Flamme erreicht. Die Unterschiede in der Position und im Betrag des maximalen Rußvolumenbruchs sind sehr gering, was darauf hindeutet, dass die Rußbildung in beiden Flammen auf ähnliche Weise abläuft. Stromab der Stelle der maximalen

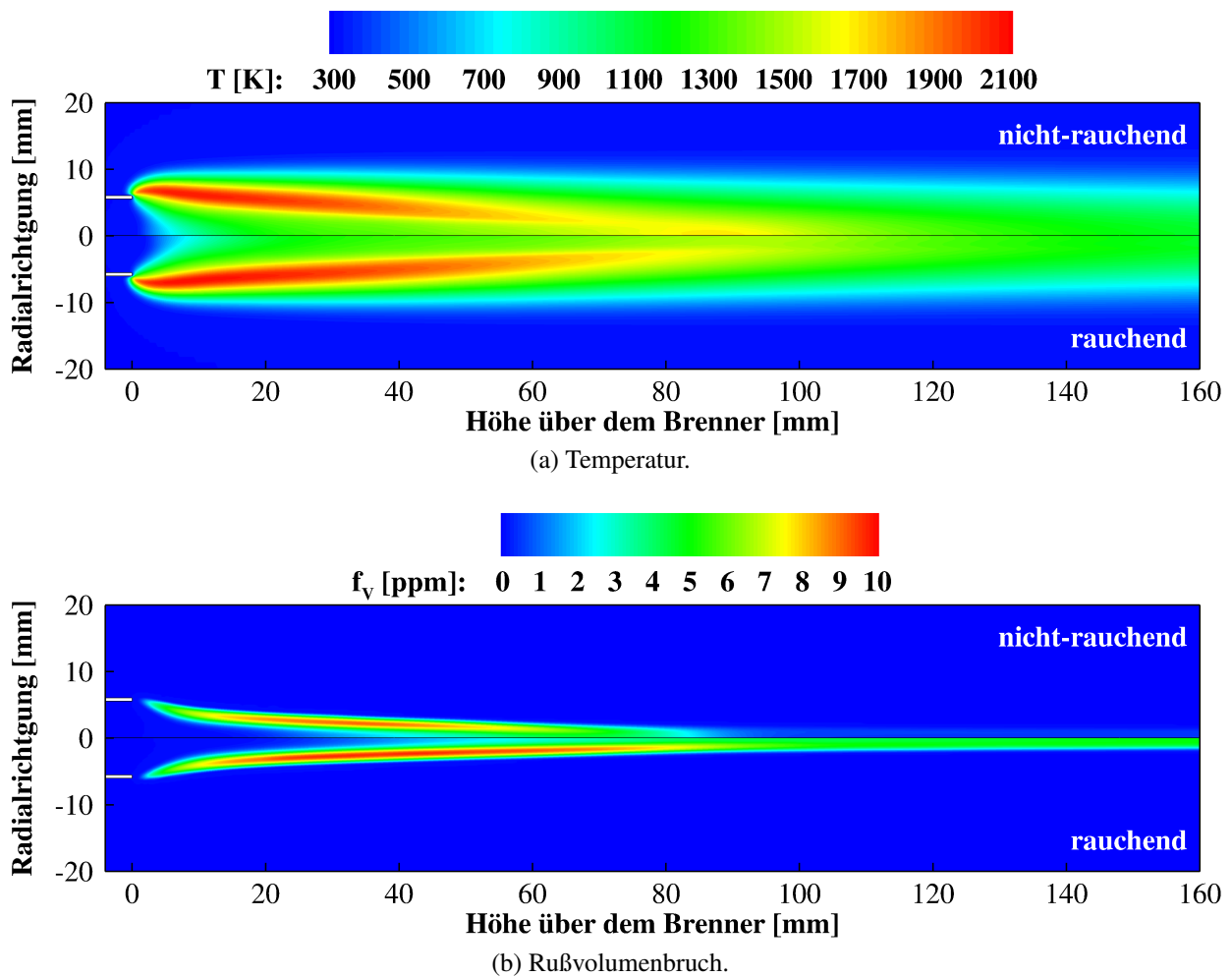


Abbildung 5.1: Verteilung der Temperatur und des Rußvolumenbruchs in der nicht-rauchenden (jeweils oben) und rauchenden Flamme (jeweils unten).

Rußkonzentration gewinnt die Rußoxidation zunehmend an Bedeutung und führt zu einem Abfall des Rußvolumenbruchs. In der nicht-rauchenden Flamme bewirkt sie einen vollständigen Abbau des Rußes, wohingegen in der rauchenden Flamme der Wert des Rußvolumenbruchs auf ca. 5 ppm reduziert wird, der selbst stromab der Reaktionszone erhalten bleibt. Durch die hohe Rußkonzentration kommt es hier zu Wärmeverlusten infolge der Rußstrahlung, wodurch die Temperatur reduziert und demzufolge die geringere Axialtemperatur in der rauchenden Flamme erklärt wird. Das dargestellte Verhalten wurde bereits in den entsprechenden Experimenten [168, 169] beobachtet und stellt den wesentlichen Unterschied beider Flammen dar. Die Simulation gibt demzufolge den Grundcharakter der nicht-rauchenden und rauchenden Flamme in qualitativer Hinsicht gut wieder.

Abbildung 5.2 zeigt die Radialprofile der Axialgeschwindigkeit für die nicht-rauchende und rauchende Flamme für verschiedene Höhen über dem Brenner. Im Fall der nicht-rauchenden Flamme (Abb. 5.2a) wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment für alle Höhen über dem Brenner erzielt. Dies gilt auch für die rauchende Flamme (Abb. 5.2b), wobei hierfür nur Messwerte für Höhen von 3 und 70 mm vorhanden sind. Der Vergleich der Flammen zeigt, dass das Geschwindigkeitsfeld nahezu identisch ist. Diese Gegebenheit bestätigt die Ähnlichkeit beider Flammen, die bereits in Abbildung 5.1 beobachtet wurde.

In Abbildung 5.3 sind die Radialprofile der Temperatur beider Flammen für verschiedene Höhen

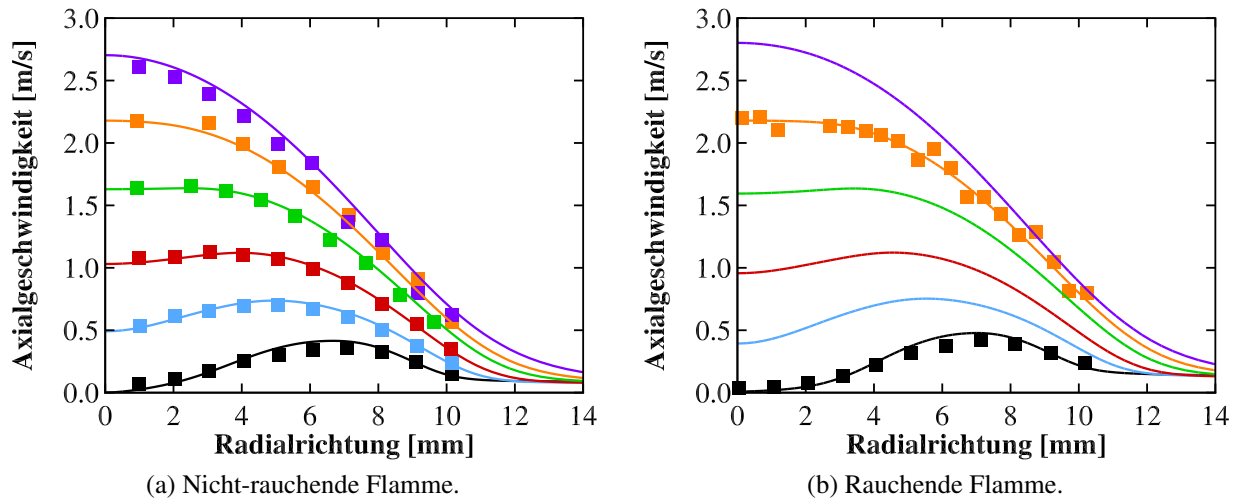


Abbildung 5.2: Radialprofile der Axialgeschwindigkeit für die Höhen 3 (schwarz), 10 (blau), 20 (rot), 40 (grün), 70 (orange) und 130 mm (lila) über dem Brenner. Experimente nach Santoro et al. [169] (Symbole), Simulation (Linien).

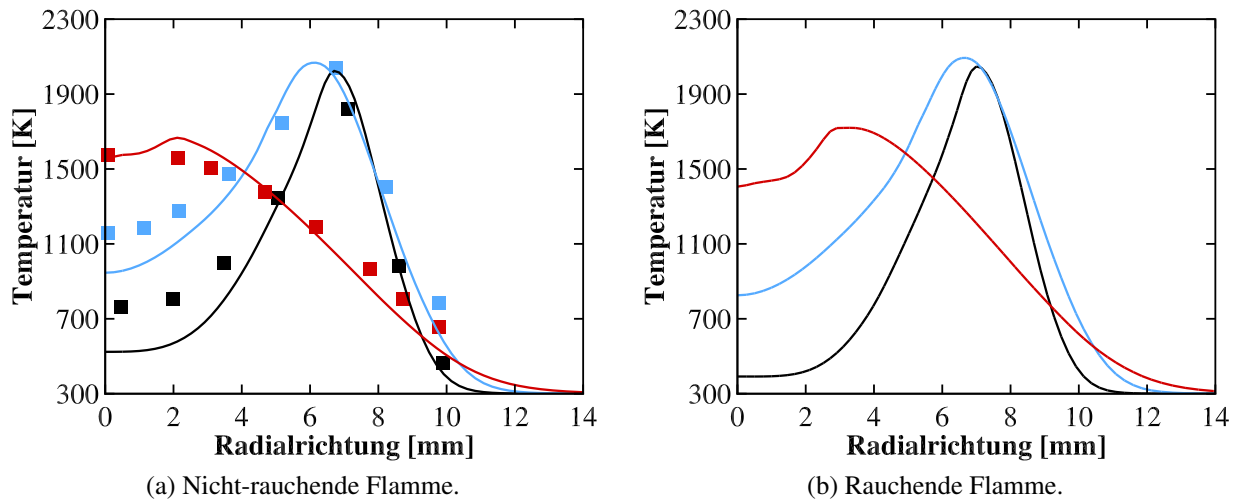


Abbildung 5.3: Radialprofile der Temperatur für die Höhen 3 (schwarz), 10 (blau) und 70 mm (rot) über dem Brenner. Experimente nach Santoro et al. [169] (Symbole), Simulation (Linien).

über dem Brenner dargestellt. Die Simulation gibt die gemessenen Temperaturprofile in der nicht-rauchenden Flamme (Abb. 5.3a) sehr gut wieder. Lediglich an der Symmetrieachse sind die Werte für die Höhen 3 und 10 mm geringer als im Experiment. Eine Ursache hierfür könnte die Aufheizung des Brenners sein, die in der Simulation nicht berücksichtigt wird. Hierfür spricht auch, dass diese Abweichungen nur in unmittelbarer Nähe zum Brenner auftritt und weiter stromabwärts (70 mm) nicht mehr vorhanden ist. Im Fall der rauchenden Flamme (Abb. 5.3b) liegen leider keine Messwerte vor. Der Vergleich zur nicht-rauchenden bestätigt jedoch ein weiteres Mal die Ähnlichkeit beider Flammen. Der einzige Unterschied ist in den Temperaturen an der Symmetrieachse auszumachen, die bei der rauchenden Flamme geringer ausfallen. Dieser wurde bereits anhand von Abbildung 5.1 erläutert und rührt von den größeren Strahlungsverlusten infolge der höheren Rußkonzentration in der rauchenden Flamme her.

Abbildung 5.4 vergleicht die berechneten Radialprofile des Rußvolumenbruchs der nicht-rauchenden

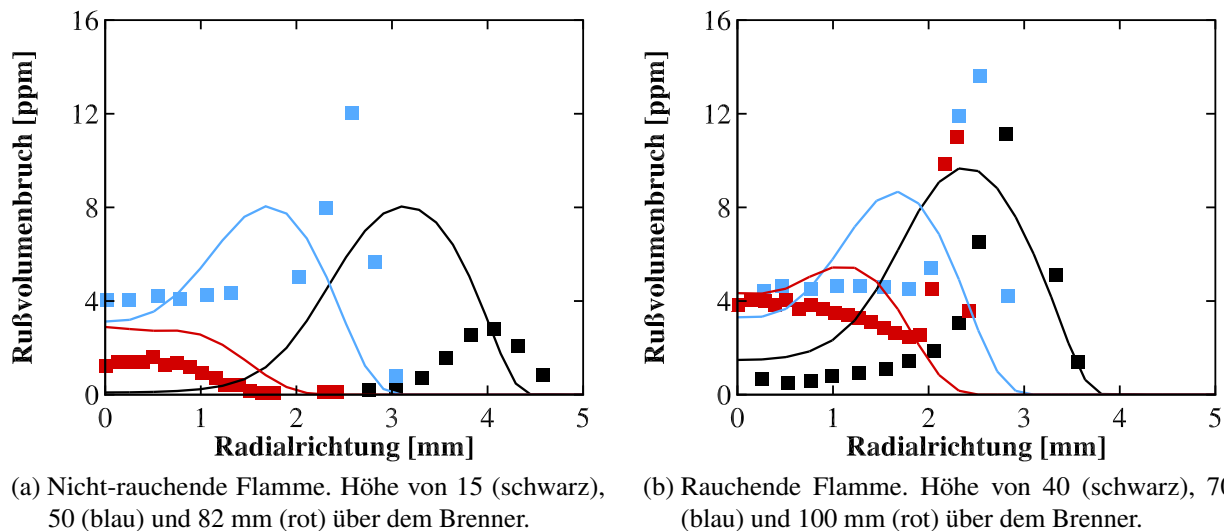
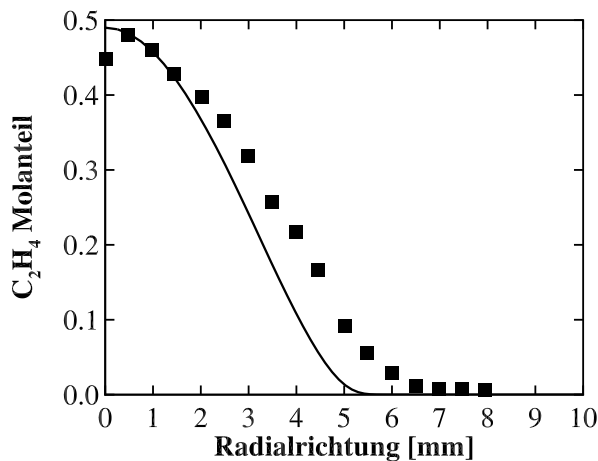
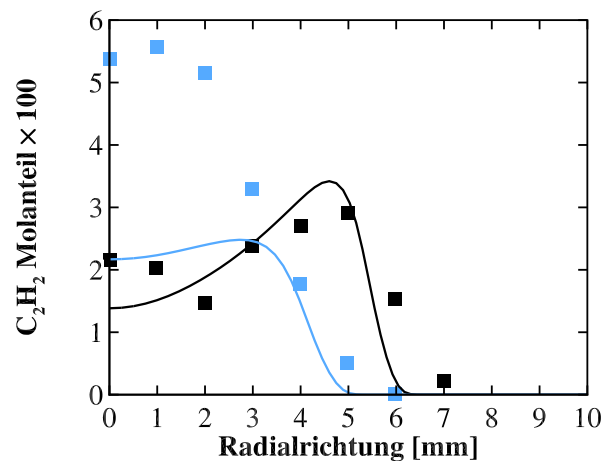
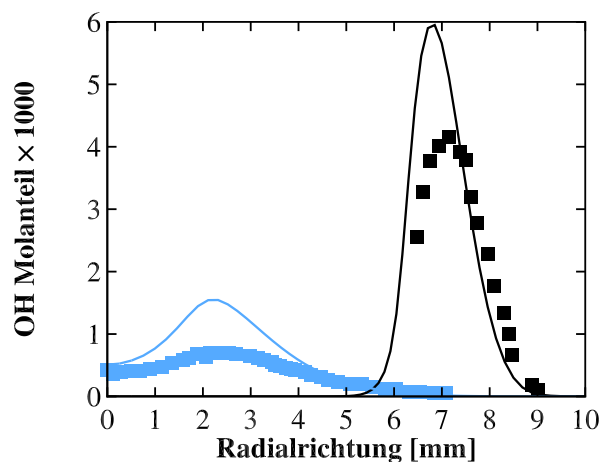


Abbildung 5.4: Radialprofile des Rußvolumenbruchs für verschiedene Höhen über dem Brenner. Experimente nach Santoro et al. [168] (Symbole), Simulation (Linien).

und rauchenden Flamme mit den entsprechenden Messwerten von Santoro et al. [168]. Für beide Flammen liegen die experimentellen Daten an mehreren Höhen über dem Brenner vor, die sich jedoch voneinander unterscheiden. Anhand der Verläufe des Rußvolumenbruchs kann beobachtet werden, dass Ruß in direkter Nähe zum Brenner in den Flammenflügeln entsteht und weiter stromabwärts zur Flammenachse transportiert wird. Abbildung 5.4a zeigt zudem, dass die Simulation die maximale Rußkonzentration in der nicht-rauchenden Flamme in Brennernähe (15 mm) um etwa das Dreifache höher berechnet. Dies deutet darauf hin, dass das Modell die Rußbildung etwas zu schnell abbildet. Weiter stromabwärts wird diese Abweichung geringer und insbesondere die Axialwerte werden in guter Übereinstimmung zum Experiment getroffen. Ein weiterer Unterschied ist in den Positionen der maximalen Rußvolumenbrüche auszumachen, die in den berechneten Verläufen näher an der Flammenachse liegen als im Experiment. Die Abweichungen diesbezüglich sind jedoch gering und daher tolerierbar. Wichtiger ist in diesem Zusammenhang, dass die Verläufe für alle Höhen in qualitativer Hinsicht und im Fall von 50 und 82 mm über dem Brenner auch betragsmäßig gut von der Simulation wiedergegeben werden. Diese Beobachtung gilt auch für die Simulationsergebnisse der rauchenden Flamme (Abb. 5.4b), zu der leider nur Messwerte oberhalb von 40 mm über dem Brenner vorliegen. Insgesamt wird eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erzielt.

Für die weitere Validierung werden in Abbildung 5.5 die Radialprofile der Molanteile der Spezies C_2H_4 , C_2H_2 und OH den entsprechenden experimentellen Daten gegenübergestellt. Die Messwerte hierzu beschränken sich auf die nicht-rauchenden Flammen und sind den Arbeiten von Santoro [167] und Kennedy et al. [91] entnommen. Wie in Abbildung 5.5a gezeigt, wird der Verlauf des Brennstoffs C_2H_4 sehr gut von der Simulation wiedergegeben. Lediglich in den Flammenflügeln sind die berechneten Werte geringer als in der Messung, was darauf hindeutet, dass die Umsetzung des Brennstoffs zu zügig vorhergesagt wird und der verwendete Reaktionsmechanismus den Abbau von C_2H_4 übermäßig schnell beschreibt. Diese Beobachtung wurde bereits in Abschnitt 4.1 anhand des Testfalls S01f gemacht (siehe Abb. 4.6) und erklärt möglicherweise auch, warum die maximalen

(a) C_2H_4 für eine Höhe von 7 mm über dem Brenner.(b) C_2H_2 für Höhen von 7 (schwarz) und 20 mm (blau) über dem Brenner.

(c) OH für Höhen von 7 (schwarz) und 70 mm (blau) über dem Brenner.

Abbildung 5.5: Radialprofile der Molanteile verschiedener Spezies in der nicht-rauchenden Flamme. Experimente nach Santoro [167] bzw. Kennedy et al. [91] (Symbole), Simulation (Linien).

Rußvolumenbrüche in der Simulation näher an der Flammenachse liegen als im Experiment (siehe Abb. 5.4).

Radialprofile der Spezies C_2H_2 sind für die Höhen von 7 und 20 mm über dem Brenner in Abbildung 5.5b dargestellt. Die Simulation sagt den experimentellen Verlauf in der Nähe des Brenners (7 mm) gut vorher. Dies zeigt, dass der Reaktionsmechanismus neben dem Abbau des Brennstoffs auch die Bildung wichtiger Rußschlüsselspezies unter schwach rußenden Bedingungen genau beschreibt. In einer Höhe von 20 mm über dem Brenner ist die berechnete C_2H_2 -Konzentration an der Flammenachse hingegen geringer als im Experiment. Da der Rußvolumenbruch an ähnlicher Position höher ist (15 mm, Abb. 5.4a), ist davon auszugehen, dass diese Abweichung von der Wechselwirkung zwischen Rußpartikeln und C_2H_2 infolge von Wachstumsreaktionen herrührt. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits für den Stoßrohr-Testfall S01d (Abb. 4.4) gemacht. Da der ursprüngliche Reaktionsmechanismus nach Slavinskaya et al. [182] ohne Berücksichtigung der Rußbildung entwickelt wurde, sind solche Abweichungen schwierig zu vermeiden. Die Form des Verlaufs wird dennoch gut wiedergegeben.

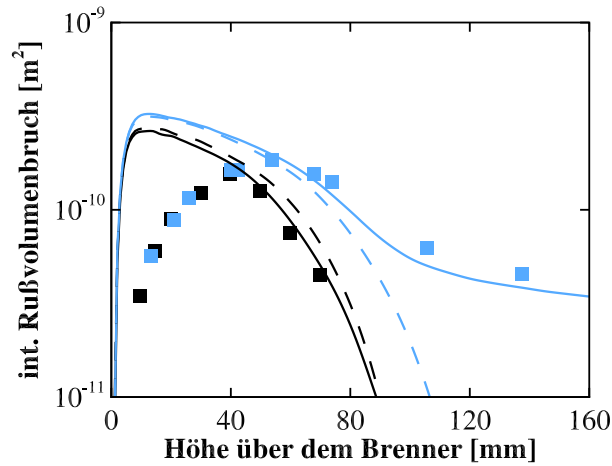


Abbildung 5.6: Radial integrierter Rußvolumenbruch für die nicht-rauchende (schwarz) und rauchende Flamme (blau). Experimente nach Santoro et al. [169] (Symbole), Referenzsimulation (durchgezogene Linien) und Simulation mit $f_{\text{OH}} = 1$ (gestrichelte Linien).

Abbildung 5.5c zeigt die Radialprofile der OH-Molanteile für Höhen von 7 und 70 mm über dem Brenner. Die experimentellen und berechneten Verläufe stimmen gut überein. Dies gilt insbesondere für die Positionen der Maximalwerte. Angesichts eines Messfehlers von 50 % [91] liegt die Simulation auch betragsmäßig im Rahmen der Fehlertoleranz. Da in einer Höhe von 70 mm über dem Brenner viel Ruß vorhanden ist und die Rußoxidation zu den bedeutendsten Reaktion in diesem Bereich zählt, deutet die gute Übereinstimmung an, dass auch die Rußoxidation durch OH richtig abgebildet wird.

In Abbildung 5.6 ist der radial integrierte Rußvolumenbruch für die nicht-rauchende und rauchende Flamme dargestellt, der als

$$2\pi \int_0^{\infty} f_V(x, r) r \, dr \quad (5.1)$$

definiert ist. Darin bezeichnet f_V den lokalen Rußvolumenbruch an der Axial- und Radialposition x bzw. r . In Brennernähe zeigen die experimentellen Verläufe des integrierten Rußvolumenbruchs eine große Ähnlichkeit. Dies bestätigt die Beobachtungen aus den Abbildungen 5.1 - 5.3 und gibt Grund zu der Annahme, dass Ruß in beiden Flammen auf sehr ähnliche Weise entsteht. Weiter stromabwärts fällt jedoch der integrierte Rußvolumenbruch auf vernachlässigbar kleine Werte in der nicht-rauchenden Flamme, wohingegen Werte zwischen 3 und $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ in der rauchenden Flamme erreicht werden. Der integrierte Rußvolumenbruch ist demnach ein geeignetes Maß zur Beschreibung des Rauchverhaltens. Die Simulation gibt die experimentellen Verläufe gut wieder, sagt den integrierten Rußvolumenbruch in der Nähe des Brenners allerdings um eine Größenordnung größer vorher. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits in Abbildung 5.4 gemacht und deutet darauf hin, dass die Rußbildungsraten im Modell zu hoch sind. Um diese Abweichungen zu reduzieren, sind weitere Modelluntersuchungen und -verbesserungen in künftigen Arbeiten notwendig. Für Höhen oberhalb von 40 mm zeigen die berechneten Verläufe in beiden Flammen eine sehr gute Übereinstimmung zu den Messwerten und die Rußoxidation wird demnach richtig modelliert. Dies stellt eine wesentliche Verbesserung zu Rußmodellen aus vorangegangenen Arbeiten [12–

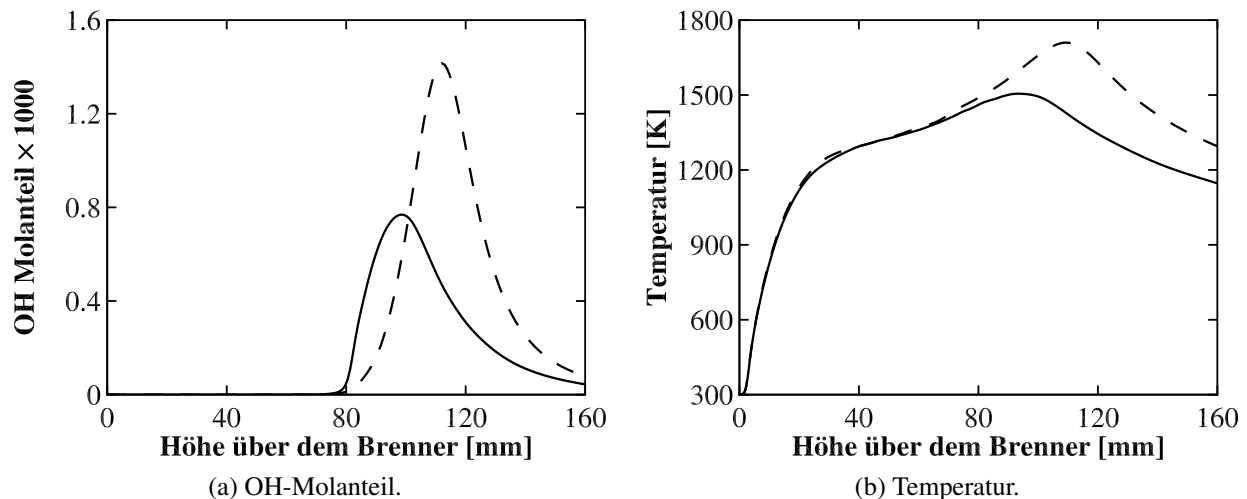


Abbildung 5.7: Axialprofile des OH-Molanteils und der Temperatur für die rauchende Flamme. Referenzsimulation (durchgezogene Linien) und Simulation mit $f_{OH} = 1$ (gestrichelte Linien).

17] dar, die zwar die nicht-rauchende Flamme gut abbilden konnten, jedoch nicht in der Lage waren, das Verhalten der rauchenden Flamme ausreichend genau zu beschreiben [12, 14]. Die Ursache für die gute Vorhersage liegt in dem verbesserten RuBoxidationsmodell und insbesondere in der Korrekturfunktion f_{OH} gemäß Gleichung (3.53). Um ihren Einfluss zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.6 zusätzlich das Ergebnis der Simulation dargestellt, bei der $f_{OH} = 1$ gesetzt und die Korrektur dadurch vernachlässigt wird. Während diese Vernachlässigung im Fall der nicht-rauchenden Flamme einen geringen Einfluss auf die RuBoxidation hat, führt sie zu sehr hohen Oxidationsraten im Fall der rauchenden Flamme und schließlich zur vollständigen Oxidation des Rußes. Eine ähnliche Beobachtung wurde in der Arbeit von Liu et al. [114] gemacht. Dieses Erkenntnis zeigt, dass die Anpassung durch Gleichung (3.53) notwendig für die genaue Vorhersage der RuBoxidation ist.

Am Beispiel der rauchenden Flamme wird im Folgenden gezeigt, welche weiteren Auswirkungen die Vernachlässigung der Korrekturfunktion f_{OH} hat. Hierzu sind in Abbildung 5.7 die axialen Verläufe des OH-Molanteils und der Temperatur für entsprechende Simulationen dargestellt. Setzt man $f_{OH} = 1$, so wird der Ruß vollständig durch die Oxidation mit OH abgebaut (siehe Abb. 5.6). Man erwartet demzufolge eine geringere OH-Konzentration. Abbildung 5.7a zeigt hingegen, dass die OH-Konzentration im Fall der Simulation mit $f_{OH} = 1$ doppelt so hoch ist wie bei der Referenzsimulation. Dieser Umstand kann mit den Strahlungseigenschaften von Ruß erklärt werden. Eine geringere

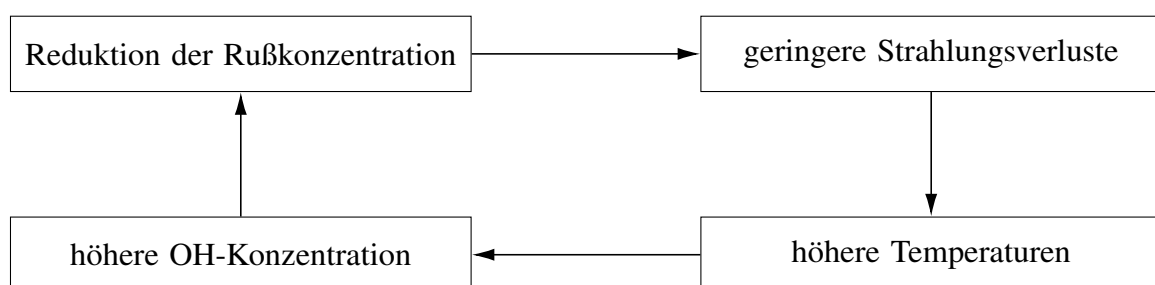


Abbildung 5.8: Wechselwirkung zwischen der Ruß- und OH-Konzentration

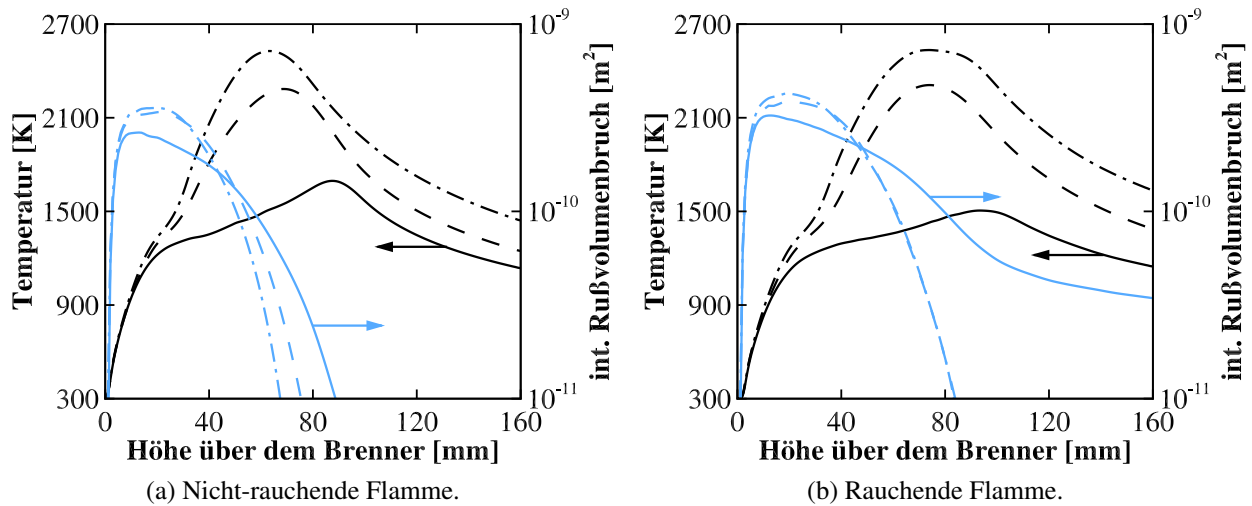


Abbildung 5.9: Axialprofile der Temperatur (schwarz) und des radial integrierten Rußvolumenbruchs (blau) für die nicht-rauchende und rauchende Flamme. Referenzsimulation (durchgezogene Linien), Simulation ohne Rußstrahlung (gestrichelte Linien) sowie ohne Gas- und Rußstrahlung (Strich-Punkt Linien).

Rußkonzentration senkt die Strahlungsverluste in der Flamme, wodurch die Temperaturen ansteigen (siehe Abb. 5.7b). Die höheren Temperaturen fördern jedoch wiederum die Bildung von OH, sodass die Rußoxidation verstärkt wird. Dieser Kreislauf ist schematisch in Abbildung 5.8 zusammengefasst und bewirkt, dass selbst kleine Abweichungen in den Reaktionsraten zu großen Fehlern in der gesamten Rußoxidation aufsummiert werden. Anhand dieses Beispiels wird die Komplexität der Rußkinetik verdeutlicht und die Rußstrahlung als weiterer wichtiger Einflussfaktor identifiziert.

Um den Einfluss der Strahlung näher zu untersuchen, sind in Abbildung 5.9 Simulationsergebnisse mit deaktiviertem Strahlungsmodell für die nicht-rauchende und rauchende Flamme dargestellt. Dabei wird zunächst das Modell der reinen Rußstrahlung und anschließend jenes der Gas- sowie Rußstrahlung deaktiviert. Wie erwartet, steigt in beiden Flammen die Temperatur, sobald die Strahlungsverluste vernachlässigt werden. Die Vernachlässigung der Rußstrahlung bewirkt dabei den maßgeblichen Temperaturanstieg. Wird zusätzlich auch auf die Gasstrahlung verzichtet, steigt die Temperatur weiter, wenn auch weniger stark. Die erhöhten Temperaturen führen zu höheren Rußkonzentrationen in den Reaktionszonen beider Flammen (Höhe über dem Brenner ≤ 40 mm). Demnach nimmt die Rußbildung mit steigender Temperatur zu. Weiterhin ist zu beobachten, dass auch die Rußoxidation mit steigender Temperatur zunimmt und zu einem schnelleren Abbau der Rußkonzentration führt. Die beschriebene Temperaturabhängigkeit der Rußbildung und -oxidation stimmt mit den Beobachtungen aus der Literatur [113] überein. Im Fall der rauchenden Flamme führt sie sogar zu großen Abweichungen gegenüber dem ursprünglich berechneten Verlauf des integrierten Rußvolumenbruchs. Demzufolge ist neben der genauen Modellierung der Rußchemie auch ein gutes Strahlungsmodell für die Vorhersage des Rußverhaltens von großer Bedeutung.

Abschließend soll anhand einer Gitterstudie die Unabhängigkeit der Lösung vom verwendeten Rechengitter demonstriert werden. Hierzu sind in Abbildung 5.10 der Axialverlauf der Temperatur und des radial integrierten Rußvolumenbruchs in der nicht-rauchenden und rauchenden Flamme für Rechengitter mit 22840, 31820 und 41202 Gitterzellen dargestellt. Die Temperatur wird als

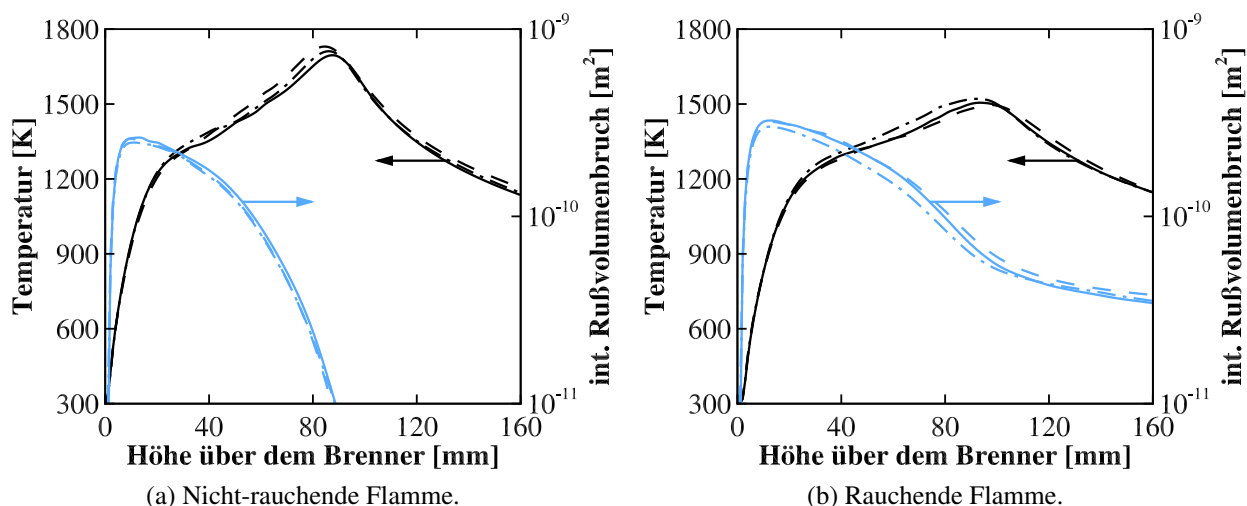


Abbildung 5.10: Axialprofile der Temperatur (schwarz) und des radial integrierten Rußvolumenbruchs (blau) für die nicht-rauchende und rauchende Flamme. Simulationen auf Rechengittern mit 22840 (durchgezogene Linien), 31820 (gestrichelte Linien) und 41202 Gitterzellen (Strich-Punkt Linien).

Vergleichsgröße gewählt, weil sie die Reaktionskinetik maßgeblich beeinflusst. Die Vorhersage des integrierten Rußvolumenbruchs reagiert hingegen äußerst empfindlich auf das verwendete Gitter und ist demnach ebenfalls eine gute Vergleichsgröße. Alle bisher vorgestellten Ergebnisse wurden auf dem Rechengitter mit 22840 Gitterzellen erzeugt. Der Vergleich mit den Ergebnissen der feineren Gitter zeigt allerdings, dass die Verläufe sowohl in der nicht-rauchenden als auch in der rauchenden Flamme für alle untersuchten Gitter nahezu identisch sind. Die maximalen Abweichungen betragen hierbei 2 % für die Temperatur bzw. 12 % für den integrierten Rußvolumenbruch. Die Ergebnisse sind demnach weitgehend unabhängig vom verwendeten Gitter.

5.2 Laminare n-Dekan-Diffusionsflamme

Die Arbeit von Saffaripour et al. [162] untersucht die Rußbildung in einer laminaren $n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ -Diffusionsflamme. Der Brennstoff $n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ist dabei von großer Bedeutung für die Modellierung des in der Luftfahrt üblichen Jet A1. Letzterer besteht zum größten Teil aus langkettigen n-Alkanen in der Größenordnung von $n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ [35, 134] und zeigt dementsprechend ein ähnliches Verbrennungsverhalten [40]. Die Untersuchung der Rußbildung an reinem $n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ hat jedoch den Vorteil, dass der Brennstoff eindeutig definiert ist und Unsicherheiten aufgrund der komplexen Zusammensetzung von Jet A1 vermieden werden können. In Abschnitt 4.2 wurde bereits demonstriert, dass das Modell der vorliegenden Arbeit die Reaktionskinetik von $n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ sehr gut wiedergibt. In diesem Abschnitt soll nun die Vorhersage der Rußbildung bei Verwendung dieses Brennstoff untersucht werden.

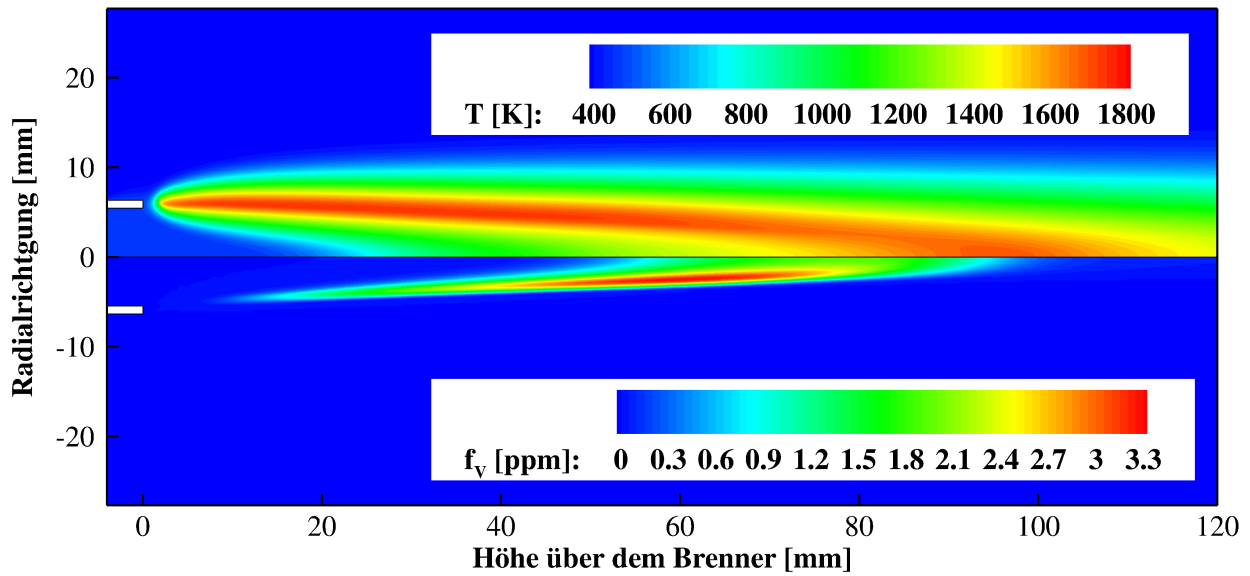
Der Brenner besteht aus einer Brennstoffdüse mit 10,9 mm Innen- und 12,7 mm Außendurchmesser. Diese wird von einem Ring mit einem Durchmesser von 90 mm umgeben, über den die ummantelnde Luft in die Brennkammer einströmt. Als Brennkammer dient ein Zylinder mit einem Durchmesser von 152,4 mm, an dessen Ende eine Wabenstruktur die Flamme vor äußeren Einflüssen schützt. Es liegen atmosphärische Betriebsbedingungen vor. Der Brennstoff wird dabei vorverdampft und gasförmig in die Brennkammer eingebracht. Um einen Temperaturabfall und eine gegebenenfalls

damit verbundene Kondensation von $nC_{10}H_{22}$ in der Brennstoffleitung zu vermeiden, wird der Luftmantelstrom erhitzt. Zudem ist die Spitze der Brennstoffdüse elektrisch beheizt. Die auftretenden Temperaturen sowie alle weiteren Randbedingungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Am Brennstoffeinlass wird das Geschwindigkeitsprofil einer laminaren, voll ausgebildeten Rohrströmung vorgegeben. Alle Simulationen erfolgen auf einem 3°-axialsymmetrischen Rechengitter mit 21201 Gitterzellen und lokalen Verfeinerungen in der Mischungs- und Reaktionszone. Die Gitterunabhängigkeit wird an zwei feineren Rechengittern (25394 und 30445 Gitterzellen) nachgewiesen und ebenfalls in diesem Abschnitt vorgestellt.

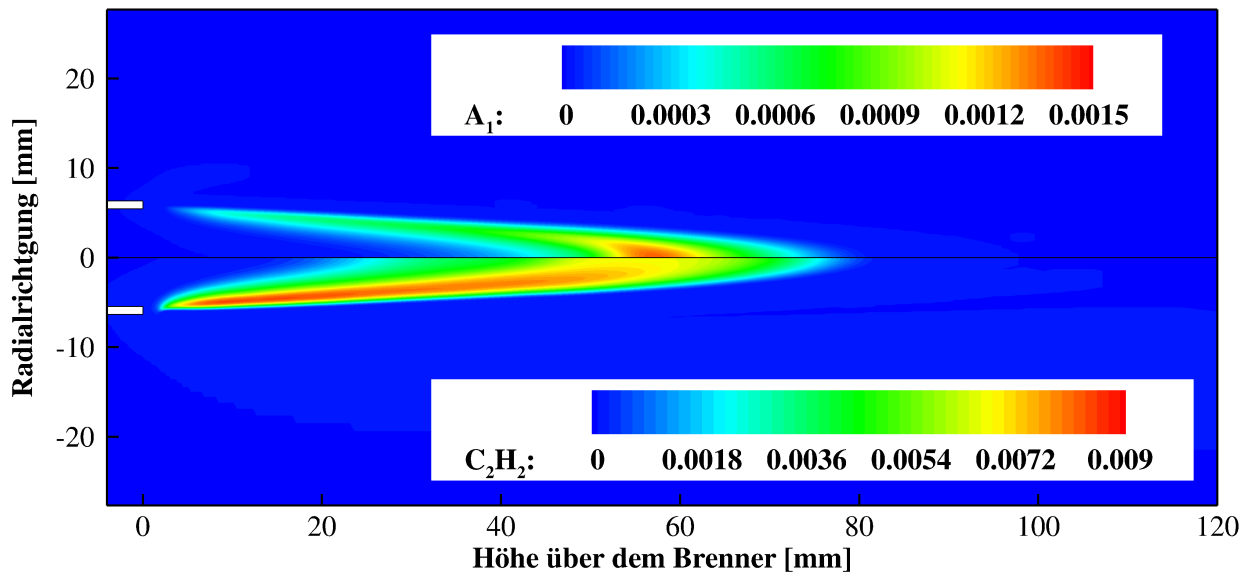
In Abbildung 5.11 sind die Verteilungen der Temperatur und des Rußvolumenbruchs sowie jene der Massenanteile der Spezies A_1 und C_2H_2 dargestellt. Alle Verteilungen zeigen typische Merkmale einer Diffusionsflamme: Brennstoff und Oxidator werden in den Flammenflügeln gemischt. In diesem Bereich finden auch erstmals Reaktionen mit starker Wärmefreisetzung statt, sodass hier hohe Temperaturen auftreten. Die maximale Temperatur beträgt dabei 1740 K. Stromabwärts verschiebt sich das Temperaturmaximum infolge von Transportvorgängen zur Flammenachse. Der axiale Maximalwert beträgt dabei 1695 K. Die hohen Temperaturen in den Flammenflügeln führen brennstoffseitig zur Bildung von Rußvorläufern und Rußwachstumsspezies, was anhand der A_1 - und C_2H_2 -Verteilung zu beobachten ist. In diesem Bereich spielt der HACA-Mechanismus eine wichtige Rolle, da er zum einen das Wachstum der Rußvorläufer und schließlich die Bildung erster Rußpartikel bewirkt und zum anderen entscheidend zum weiteren Wachstum dieser Partikel beiträgt. Auf diese Weise wird ein maximaler Rußvolumenbruch von 3,3 ppm in den Flammenflügeln erreicht. Stromab hiervon verlagert sich der Bereich hoher Rußkonzentration zunehmend zur Flammenachse. Zudem gewinnt die Rußoxidation an Bedeutung und führt schließlich zum vollständigen Abbau des Rußes. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass aufgrund der Rußstrahlung die Temperaturen in den Bereichen hoher Rußkonzentrationen abnehmen.

In den Abbildungen 5.12 und 5.13 werden die berechneten Radialverläufe der Temperatur und des Rußvolumenbruchs für verschiedene Höhen über dem Brenner mit den entsprechenden Messwerten verglichen. Im äußeren Bereich der Flamme sagt die Simulation die Temperatur in guter Übereinstimmung zum Experiment vorher. Die Maximalwerte in den Flammenflügeln und die Werte entlang der Flammenachse sind jedoch zugerings. Bezogen auf die experimentellen Werte beträgt die Abweichung diesbezüglich 22 %. Ferner kann jedoch beobachtet werden, dass die Simulationsergebnisse die experimentellen Verläufe in qualitativer Hinsicht sehr gut beschreiben. Dies gilt für jede einzelne Höhe über dem Brenner, sodass die Ausbreitung der Flamme gut wiedergegeben wird. Die Ursache für die Temperaturabweichungen liegt in der Rußbildung. Wie in Abbildung 5.13 gezeigt, ist der berechnete Rußvolumenbruch in den Flammenflügeln zu hoch. Aufgrund der Strahlungseigenschaften von Ruß führt dies zu einer geringeren Temperatur. Auffallend ist jedoch, dass auch der Rußvolumenbruch qualitativ gut vorhergesagt wird. Insbesondere für die Höhen von 30, 40 und 50 mm über dem Brenner ist die Verlagerung seines Maximalwerts von den Flammenflügeln zur Flammenachse in Übereinstimmung mit dem Experiment zu beobachten. Für die Höhen von 60 und 70 mm über dem Brenner unterscheiden sich die berechneten Verläufe hingegen auch in qualitativer Hinsicht von den experimentellen. Während die Simulation nach wie vor eine starke Rußbildung in den Flügeln vorhersagt, erreicht die Rußkonzentration im Experiment an der

| Brennstoff | | | | Luft | | | | Brennerwand |
|--|---------|-----------------------------------|------------------|--|---------|------------------|------------------|-------------|
| \bar{u} [$\frac{\text{cm}}{\text{s}}$] | T [K] | $Y_{\text{nC}_{10}\text{H}_{22}}$ | Y_{N_2} | \bar{u} [$\frac{\text{cm}}{\text{s}}$] | T [K] | Y_{O_2} | Y_{N_2} | T [K] |
| 23,5 | 453 | 0,2038 | 0,7962 | 20,1 | 373 | 0,23 | 0,77 | 473 |

Tabelle 5.2: Randbedingungen für die $\text{nC}_{10}\text{H}_{22}$ -Flamme nach Saffaripour et al. [162].

(a) Temperatur und Rußvolumenbruch.

(b) A_1 - und C_2H_2 -Massenanteil.Abbildung 5.11: Verteilung der Temperatur, des Rußvolumenbruchs und der Massenanteile der Spezies A_1 sowie C_2H_2

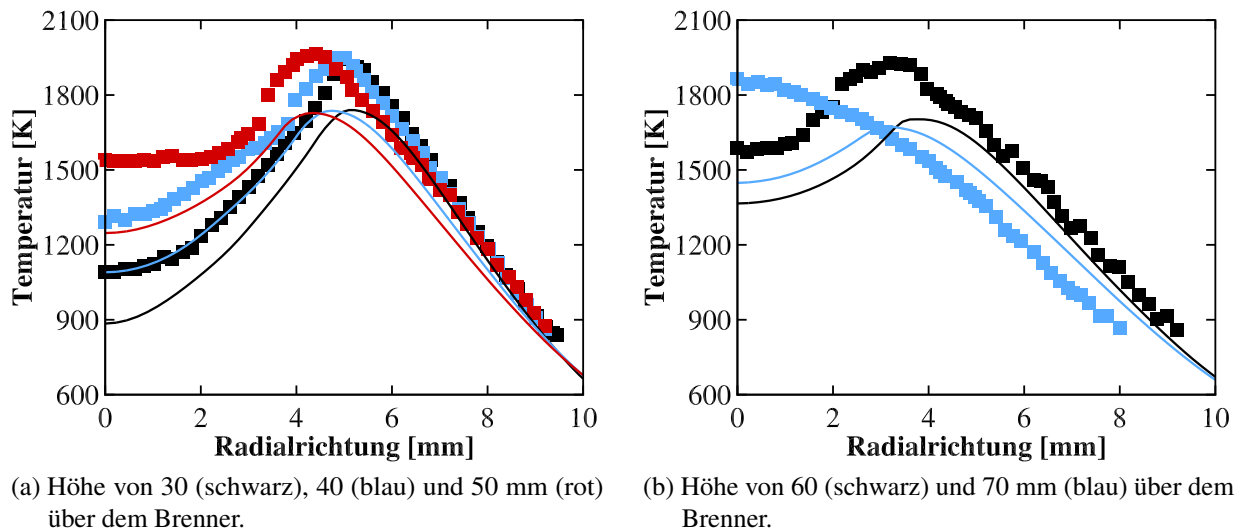


Abbildung 5.12: Radialprofile der Temperatur für verschiedene Höhen über dem Brenner. Experimente nach Saffaripour et al. [162] (Symbole), Simulation (Linien).

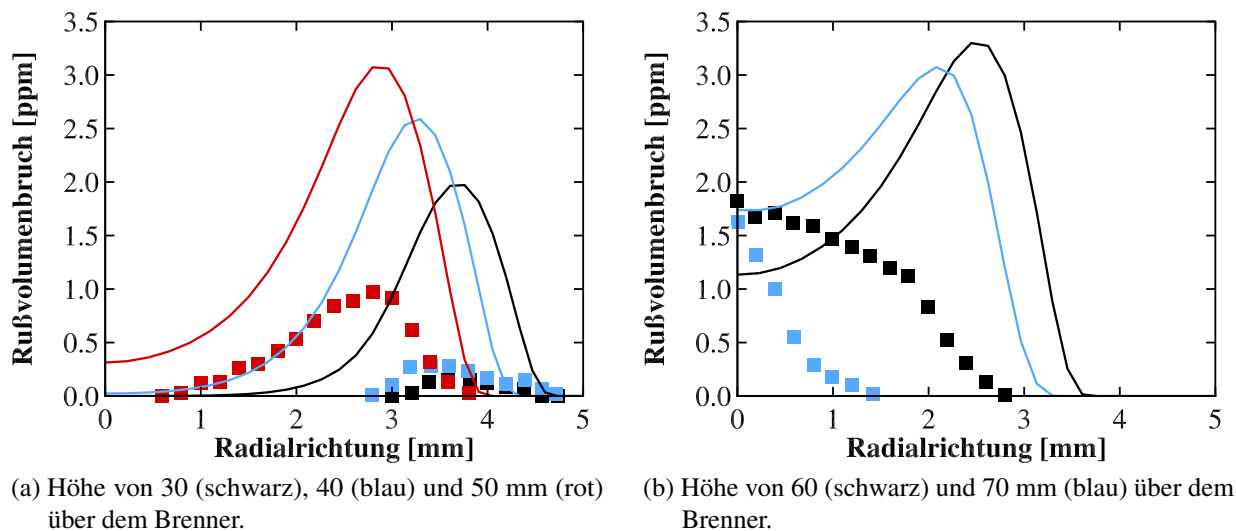


Abbildung 5.13: Radialprofile des Rußvolumenbruchs für verschiedene Höhen über dem Brenner. Experimente nach Saffaripour et al. [162] (Symbole), Simulation (Linien).

Flammenachse ihre maximalen Werte und fällt zu den Flügeln hin ab. Allerdings stimmen in diesen Fällen die berechneten Axialwerte sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Letzteres wird in Abbildung 5.14 verdeutlicht, die die Axialverläufe der Temperatur und des Rußvolumenbruchs als Funktion der Höhe über dem Brenner zeigt. Die Simulation gibt den axialen Temperaturverlauf gut wieder. Allerdings werden die Werte, wie bereits in Abbildung 5.12 beobachtet, leicht geringer berechnet. Der Axialverlauf des Rußvolumenbruchs wird ebenfalls in guter Übereinstimmung zum Experiment vorhergesagt und insbesondere der Maximalwert von 1,83 ppm gut getroffen. Allerdings befindet sich seine Position in der Simulation weiter stromabwärts als im Experiment. Es sei jedoch angemerkt, dass nur zwei Messwerte für den Rußvolumenbruch entlang der Flammenachse vorhanden sind, was den Vergleich der Rußbildung an dieser Stelle erheblich erschwert. Diesbezügliche Aussagen sind demnach vorsichtig zu behandeln.

Aus Abbildung 5.13 geht hervor, dass der Rußvolumenbruch in den Flammenflügeln zu hoch vorher-

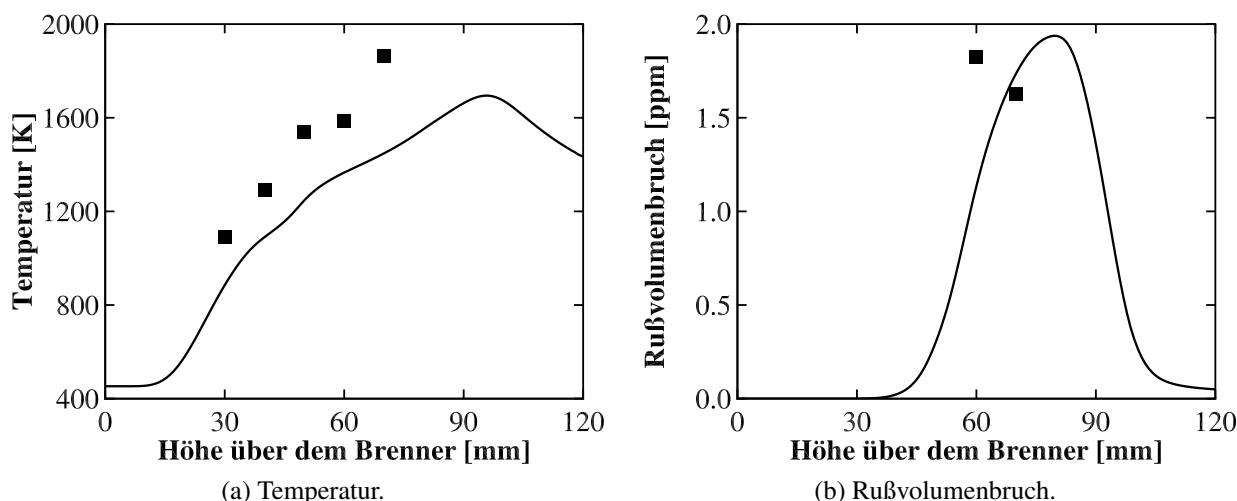


Abbildung 5.14: Axialprofile der Temperatur und des Rußvolumenbruchs. Experimente nach Saffarpour et al. [162] (Symbole), Simulation (Linien).

gesagt wird. Dies tritt bereits nah am Brenner auf (Höhe von 30 mm) und klingt auch in größerer Entfernung nicht ab. In den Flammenflügeln ist auch die C_2H_2 -Konzentration hoch (siehe Abb. 5.11b). Demnach ist davon auszugehen, dass der HACA-Mechanismus in diesem Bereich eine wichtige Rolle spielt. Dieser Mechanismus ist sowohl für die PAH- als auch für die Rußchemie von großer Bedeutung. Im Fall der PAH-Chemie treibt er das Wachstum der einzelnen PAH-Klassen voran, die schließlich ab einer gewissen Größe in erste kleinste Rußpartikel übergehen. Auch in der Rußchemie ist er maßgeblich für das Wachstum der Rußpartikel verantwortlich. Der Einfluss des HACA-Mechanismus auf beide Untermodelle ist in Abbildung 5.15 für die Radialprofile der Temperatur und des Rußvolumenbruchs bei Höhen von 50 und 70 mm über dem Brenner dargestellt. Neben den Messwerten und der Referenzsimulation sind hier auch Ergebnisse abgebildet, bei denen die Reaktionsraten des HACA-Mechanismus in der PAH- und Rußchemie jeweils um einen Faktor von 10 reduziert wurden. Die reduzierte Reaktionsrate in der PAH-Chemie führt im Rußvolumenbruch zu einer verbesserten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. In einer Höhe von 50 mm über dem Brenner wird der experimentelle Radialverlauf damit sehr genau wiedergegeben. Auch bei einer Höhe von 70 mm über dem Brenner werden Verbesserungen erzielt. Allerdings ist in letzterem Fall die berechnete Verteilung des Rußvolumenbruchs immer noch breiter als im Experiment. Ferner werden mit dieser Variante leicht höhere Temperaturen erzielt, was die experimentellen Daten ebenfalls besser reproduziert. Die Auswirkungen bei einer Reduktion der HACA-Reaktionsrate in der Rußchemie fallen deutlich geringer aus. Für alle betrachteten Höhen über dem Brenner ist damit nur ein kleiner Einfluss auf die Radialverläufe der Temperatur und des Rußvolumenbruchs zu beobachten. Aus Abbildung 5.15 folgt der Schluss, dass der HACA-Mechanismus in der PAH-Chemie dominanter ist als in der Rußchemie. Außerdem läuft ersterer im aktuellen Modell zu schnell ab, wodurch Ruß zu früh gebildet wird. Es gibt einige Möglichkeiten, dieses Fehlverhalten zu verbessern. So könnte eine einfache Anpassung der entsprechenden Reaktionsrate bereits zu Verbesserungen führen. Eine weitere vielversprechende Möglichkeit bietet die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Eberle et al. [45], in der PAH-Radikale zur Verzögerung der PAH-Chemie eingeführt werden. Es sei jedoch auch auf den Sektionalansatz nach Pope et al. [145],

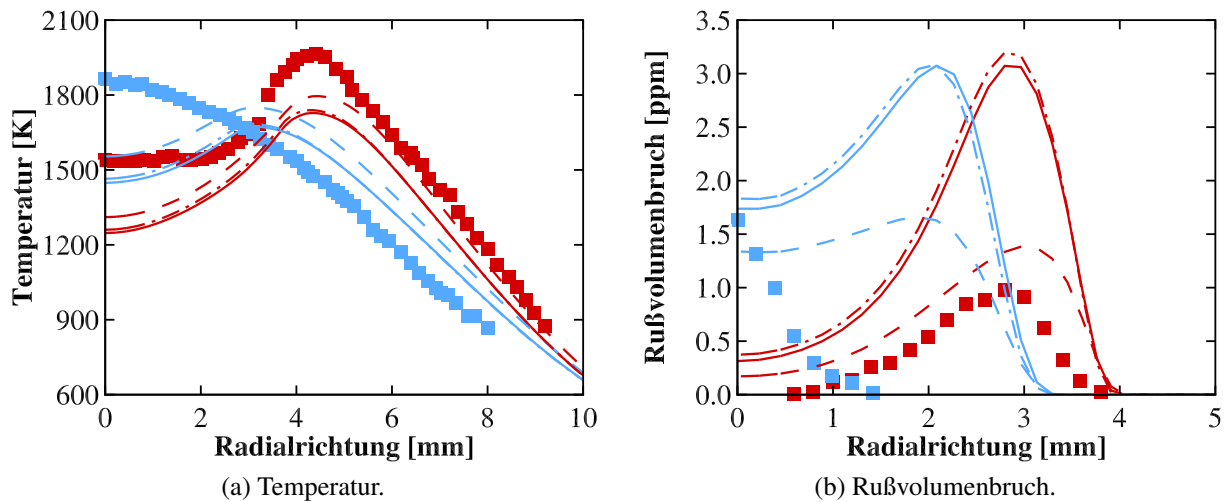


Abbildung 5.15: Radialprofile der Temperatur und des Rußvolumenbruchs für Höhen von 50 (blau) und 70 mm (rot) über dem Brenner. Experimente nach Saffaripour et al. [162] (Symbole), Referenzsimulation (durchgezogene Linien), Simulationen mit $0,1 \times$ PAH-HACA (gestrichelte Linien) und $0,1 \times$ Ruß-HACA (Strich-Punkt Linien).

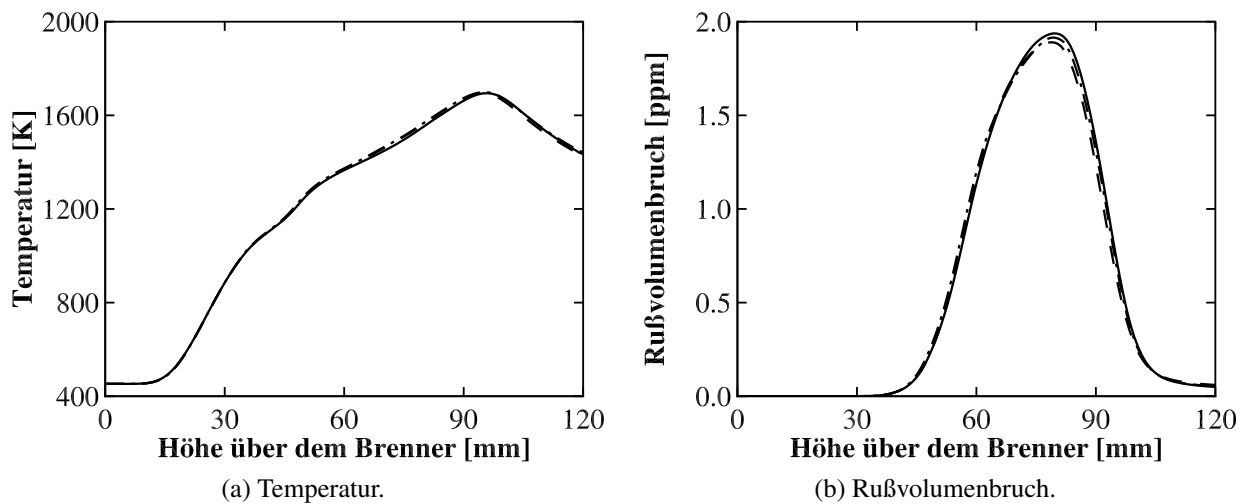


Abbildung 5.16: Axialprofile der Temperatur und des Rußvolumenbruchs. Simulationen auf Rechengittern mit 21201 (durchgezogene Linien), 25394 (gestrichelte Linien) und 30445 Gitterzellen (Strich-Punkt Linien).

der dem PAH-Modell zugrunde liegt, als mögliche Fehlerquelle hingewiesen. Dieser sieht vor, dass das Wachstum einer Klasse stets zur Bildung der nächst höheren Klasse führt (vergleiche hierzu [12]). In Anlehnung an Elementarreaktionen der PAH-Chemie [182] müsste jedoch auch berücksichtigt werden, dass das Wachstum einer einzelnen Klasse auch nur die Konzentration dieser Klasse erhöhen kann ohne zur Bildung der nächst höheren beizutragen. Dieser Ansatz würde das PAH-Wachstum ebenfalls verzögern. Die Einführung der aufgezählten Verbesserungsvorschläge in das Rußmodell der vorliegenden Arbeit ist jedoch nicht ohne weitere Untersuchungen und Anpassungen möglich. Aus diesem Grund sollen sie nur als Empfehlung für zukünftige Arbeiten verstanden werden. Abschließend werden die Ergebnisse einer Gitterstudie vorgestellt, um nachzuweisen, dass die Lösung unabhängig vom verwendeten Rechengitter ist. Hierzu wurden neben der Simulation auf dem Referenzgitter mit 21201 Zellen auch Simulationen auf Rechengittern mit 25394 und 30445 Zellen

durchgeführt. Die hieraus resultierenden axialen Verläufe der Temperatur und des Rußvolumenbruchs sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Unterschiede in den Ergebnisse aller drei Rechengitter sind gering und betragen lediglich 0,74 % für die Temperatur und 7,60 % für den Rußvolumenbruch. Demnach ist die Gitterunabhängigkeit gewährleistet.

5.3 Laminare Jet A1-Diffusionsflamme

In der zivilen Luftfahrt wird überwiegend der Brennstoff Jet A1 eingesetzt. Da die vorliegende Arbeit die Vorhersage der Rußemissionen in Flugtriebwerken zum Ziel hat, muss das hier vorgestellte Modell die Rußbildung für diesen Brennstoff hinreichend genau beschreiben. Leider gestaltet sich eine entsprechende Validierung schwierig, weil nur wenige experimentelle Daten zur Verbrennung von Jet A1 in der Literatur vorliegen. Zu den wenigen hierzu veröffentlichten Arbeiten zählt jene von Saffaripour et al. [163], in der die Rußbildung in einer laminaren Jet A1-Diffusionsflamme untersucht wurde. In diesem Abschnitt wird die Validierung gegen diese Flamme vorgestellt.

Der experimentelle Aufbau ist identisch zu jenem aus Abschnitt 5.2, weshalb für eine detaillierte Beschreibung der Brennergeometrie hierauf verwiesen sei. Der Brennstoff Jet A1 wird vorverdampft und gasförmig in die Brennkammer injiziert. Zur Vermeidung einer Kondensation wird der gesamte Aufbau beheizt. Die dabei auftretenden Temperaturen sind gemeinsam mit allen weiteren Randbedingungen in Tabelle 5.3 angegeben. Am Brennstoffeinlass wird das Geschwindigkeitsprofil einer laminaren, voll ausgebildeten Rohrströmung vorgegeben. Alle Simulationen werden auf einem 3°-axialsymmetrischen Rechengitter mit 21201 Gitterzellen durchgeführt, das lokale Verfeinerungen in den Bereichen der Mischungs- und Reaktionszone enthält. Zur Sicherstellung der Gitterunabhängigkeit werden Vergleichsrechnungen auf zwei feineren Rechengittern (25394 und 30445 Gitterzellen) durchgeführt und ebenfalls in diesem Abschnitt vorgestellt. Eine große Herausforderung liegt in der Modellierung des Brennstoffes Jet A1, weil dieser aus zahlreichen Komponenten aus den Gruppen der n-Alkane, iso-Alkane, Cycloalkane und Aromaten besteht [35, 134]. In der vorliegenden Arbeit wird er über einen Ersatzbrennstoff aus 65 % $nC_{10}H_{22}$, 23 % iC_8H_{18} und 12 % C_7H_8 abgebildet [179], wobei sich diese Angaben auf das Volumen beziehen. Im Hinblick auf die Rußbildung ist dabei insbesondere der Anteil der aromatischen Komponente C_7H_8 bedeutend, weil es sich hierbei um einen direkten Rußvorläufer handelt. In diesem Abschnitt wird daher auch der Einfluss des aromatischen Anteils untersucht und vorgestellt.

In Abbildung 5.17 ist die Verteilung der Temperatur und des Rußvolumenbruchs dargestellt. Ähnlich wie in den Abschnitten 5.1 und 5.2, kann auch in diesem Fall das typische Verhalten einer Diffusionsflamme beobachtet werden: In Brennernähe findet in den Flammenflügeln die Mischung von Brennstoff und Oxidator statt und führt zu ersten Reaktionen mit hoher Wärmefreisetzung. Dementsprechend werden an dieser Stelle die maximalen Temperaturen in Höhe von 1780 K erreicht.

| Brennstoff | | | | Luft | | | | Brennerwand |
|---------------------------------------|---------|-------------|-----------|---------------------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| $\bar{u} \left[\frac{cm}{s} \right]$ | $T [K]$ | Y_{JetA1} | Y_{N_2} | $\bar{u} \left[\frac{cm}{s} \right]$ | $T [K]$ | Y_{O_2} | Y_{N_2} | $T [K]$ |
| 20,34 | 453 | 0,1757 | 0,8243 | 21,89 | 373 | 0,2768 | 0,7232 | 473 |

Tabelle 5.3: Randbedingungen für die Jet A1-Flamme nach Saffaripour et al. [163].

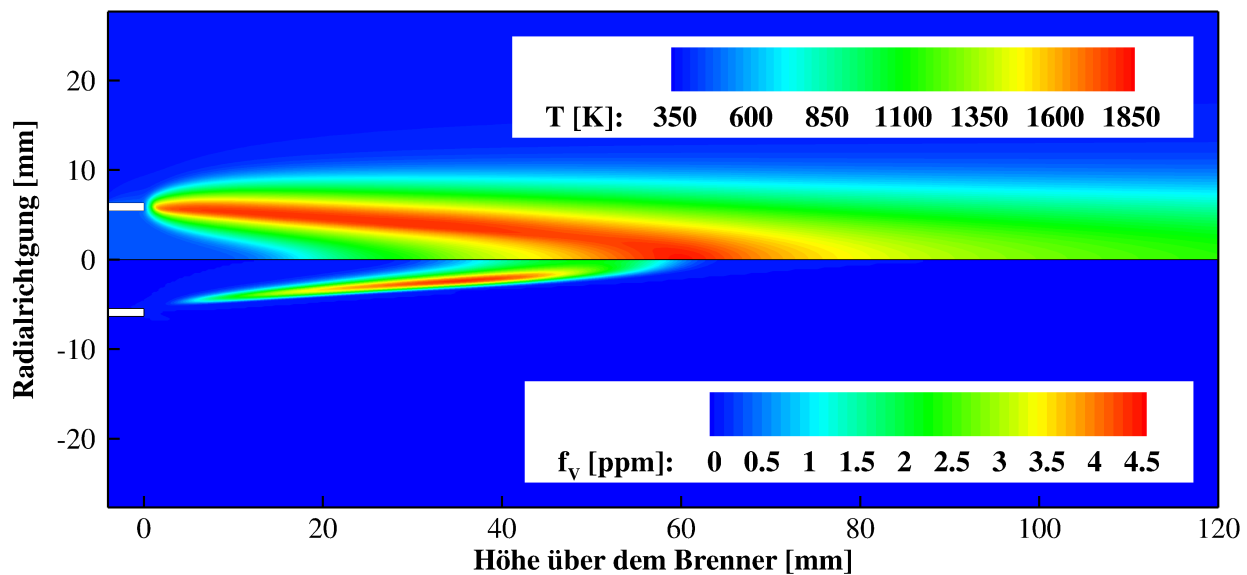


Abbildung 5.17: Verteilung der Temperatur und des Rußvolumenbruchs.

Mit steigender Höhe über dem Brenner verschiebt sich das Gebiet hoher Temperaturen zunehmend zur Flammenachse, wobei der axiale Maximalwert 1830 K beträgt. Die Rußbildung beginnt ebenfalls in den Flammenflügeln auf der dem Brennstoff zugewandten Seite des Hochtemperaturgebiets. In diesem Bereich ist eine hohe C_2H_2 -Konzentration vorhanden und der HACA-Mechanismus dementsprechend stark ausgeprägt (vergleiche Abschnitt 5.2). Letzterer fördert die Rußbildung sowie das Rußwachstum und führt schließlich zu maximalen Werten von 4.2 ppm für den Rußvolumenbruch in den Flammenflügeln. Stromab dieses Maximums überwiegt die Rußoxidation, die schließlich einen vollständigen Abbau der Rußes bewirkt.

In der Arbeit von Saffaripour et al. [163] wurde leider keine Messung der Temperatur durchgeführt. Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation beschränkt sich daher zunächst auf den Rußvolumenbruch. Die radialen Verläufe hierzu sind in Abbildung 5.18 für die Höhen von 31, 41 und 51 mm über dem Brenner dargestellt. Für die Höhen von 31 und 41 mm gibt die Simulation die experimentellen Verläufe sehr gut wieder. Dies betrifft sowohl die Position und den Betrag des jeweiligen Maximalwertes in den Flammenflügeln als auch die Werte an der Flammenachse. Für die Höhe von 51 mm über dem Brenner ist der berechnete Rußvolumenbruch an der Achse jedoch um einen Faktor 3 geringer. In qualitativer Hinsicht beschreibt die Simulation jedoch auch hier den experimentellen Verlauf gut und sagt insbesondere die Breite der Verteilung in guter Übereinstimmung zum Experiment vorher.

In Abbildung 5.18 sind ergänzend die Ergebnisse der Simulation von Saffaripour et al. [163] dargestellt. Diese wurden mit einem Modell berechnet, das einen Reaktionsmechanismus mit 304 Spezies und 2265 Reaktionen sowie ein sektionales Rußmodell verwendet. Gemessen an dem Rußmodell der vorliegenden Arbeit (119 Spezies, 1022 Reaktion) bedeutet dies eine erhebliche Erhöhung des Rechenaufwands und damit der Berechnungszeit. Wie aus Abbildung 5.18 jedoch hervorgeht, fällt die Übereinstimmung zum Experiment wesentlich schlechter aus als mit dem Modell dieser Arbeit: Die Maxima des Rußvolumenbruchs befinden sich für jede Höhe über dem Brenner zu weit außen, die Axialwerte für die Höhen 41 und 51 mm sind zu gering und der berechnete Verlauf für die Höhe von 51 mm liegt deutlich unterhalb der Messwerte. Dieser Vergleich führt zu dem Schluss, dass das

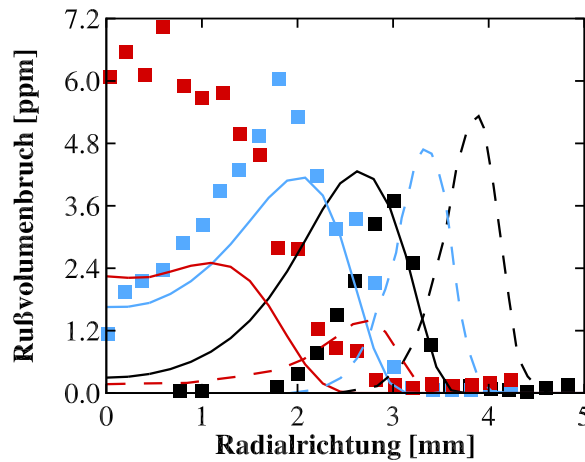


Abbildung 5.18: Radialprofile des Rußvolumenbruchs für Höhen von 31 (schwarz), 41 (blau) und 51 mm (rot) über dem Brenner. Experimente nach Saffaripour et al. [163] (Symbole), Simulation mit aktuellem Modell (durchgezogene Linien) und nach Saffaripour et al. [163] (gestrichelte Linien).

hier vorgestellte Modelle eine genauere Vorhersage bei geringerem Rechenaufwand ermöglicht und somit effizienter ist.

Für die weitere Validierung sind in Abbildung 5.19 die Axialverläufe der Spezies CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO und CO_2 als Funktion der Höhe über dem Brenner dargestellt. Die Simulation stimmt in allen Verläufen sehr gut mit dem Experiment überein. Dies gilt für alle Zwischenprodukte des Verbrennungsprozesses ebenso wie für das Hauptprodukt CO_2 . Insbesondere soll betont werden, dass der Verlauf der für die Rußbildung wichtigen Spezies C_2H_2 genau vorhergesagt wird. In diesem Zusammenhang sei allerdings angemerkt, dass die Messwerte für einen Bereich vorliegen, in dem noch keine Rußbildung stattfindet (vergleiche Abb. 5.18). Im Hinblick auf die Rußmodellierung können daher aus der guten Übereinstimmung in Abbildung 5.19 keine Schlüsse gezogen werden. Hierfür wären Messwerte in größerem Abstand zum Brenner vorteilhaft, womit gegebenenfalls auch die Ursachen für die Abweichungen in Abbildung 5.18 besser identifiziert werden könnten.

Im Folgenden soll die Abweichung im Rußvolumenbruch bei einer Höhe von 51 mm über dem Brenner genauer untersucht werden (siehe Abbildung 5.18). Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der Zusammensetzung des Ersatzbrennstoffs liegen, der für die Modellierung von Jet A1 verwendet wird. Im Modell der vorliegenden Arbeit wird der aromatische Anteil in Jet A1 über C_7H_8 abgebildet. In realem Jet A1 sind jedoch größere Aromaten enthalten [174], die in einigen Veröffentlichungen [73, 82, 188] auch für seine Formulierung empfohlen werden und zu einer stärkeren Rußbildung neigen. Größere Aromaten als C_7H_8 sind jedoch im Reaktionsmechanismus des hier vorgestellten Modells nicht vorhanden und werden in der ersten Klasse des sektionalen PAH-Modells zusammengefasst. Um ihren Einfluss zu simulieren, können demnach Brennstoffzusammensetzungen eingesetzt werden, bei denen der Anteil von C_7H_8 sukzessiv reduziert und durch die erste PAH-Klasse PAH_1 ersetzt wird. Ein Überblick über die entsprechenden Zusammensetzungen ist in Tabelle 5.4 gegeben. Dieses Vorgehen wurde bereits bei der Validierung an Stoßrohrexperimenten in Abschnitt 4.4 angewandt und zeigte, dass der zunehmende PAH_1 -Anteil zu einer Erhöhung der Rußkonzentration führt, was im vorliegenden Fall für die Höhe von 51 mm über dem Brenner auch wünschenswert wäre.

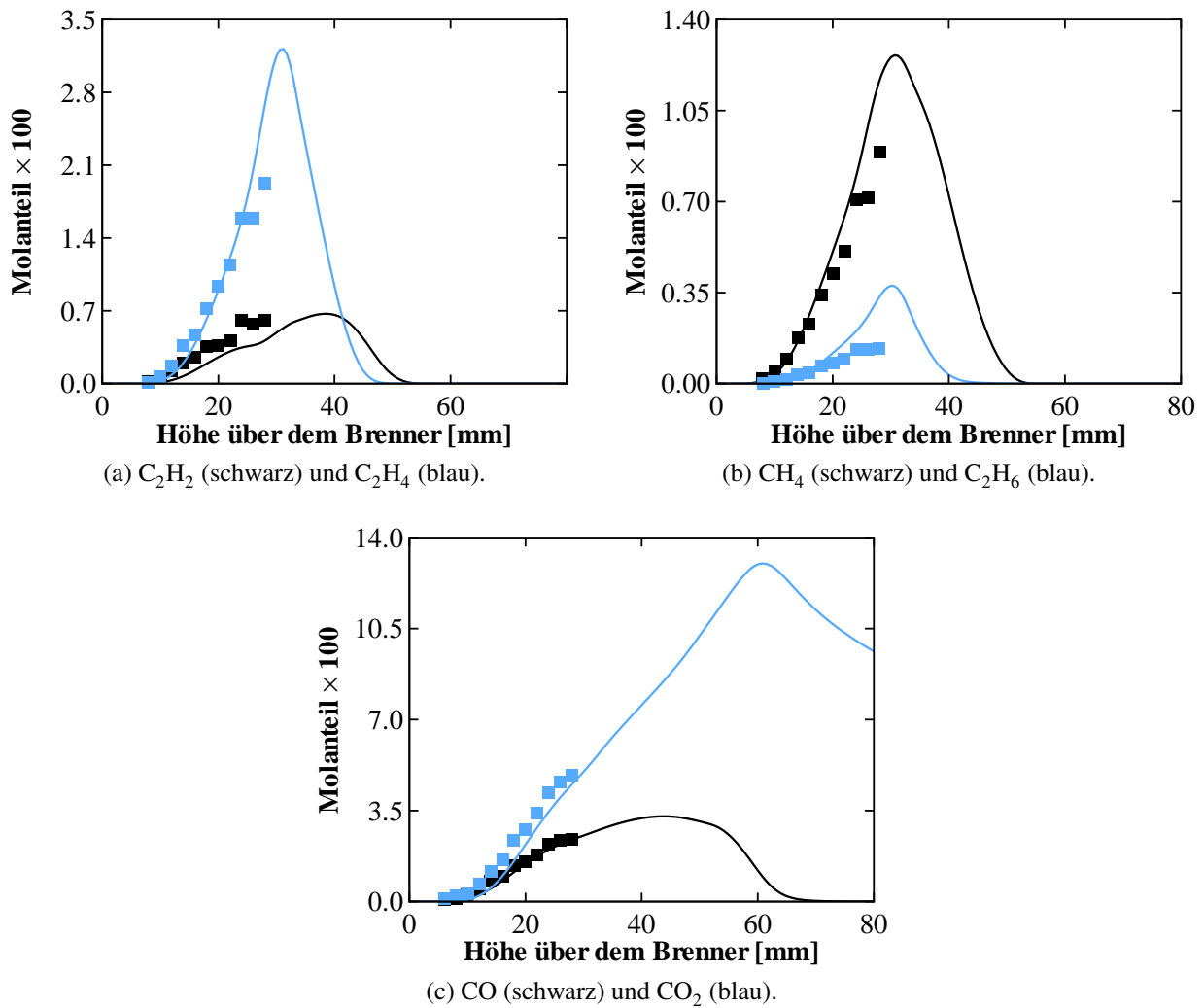
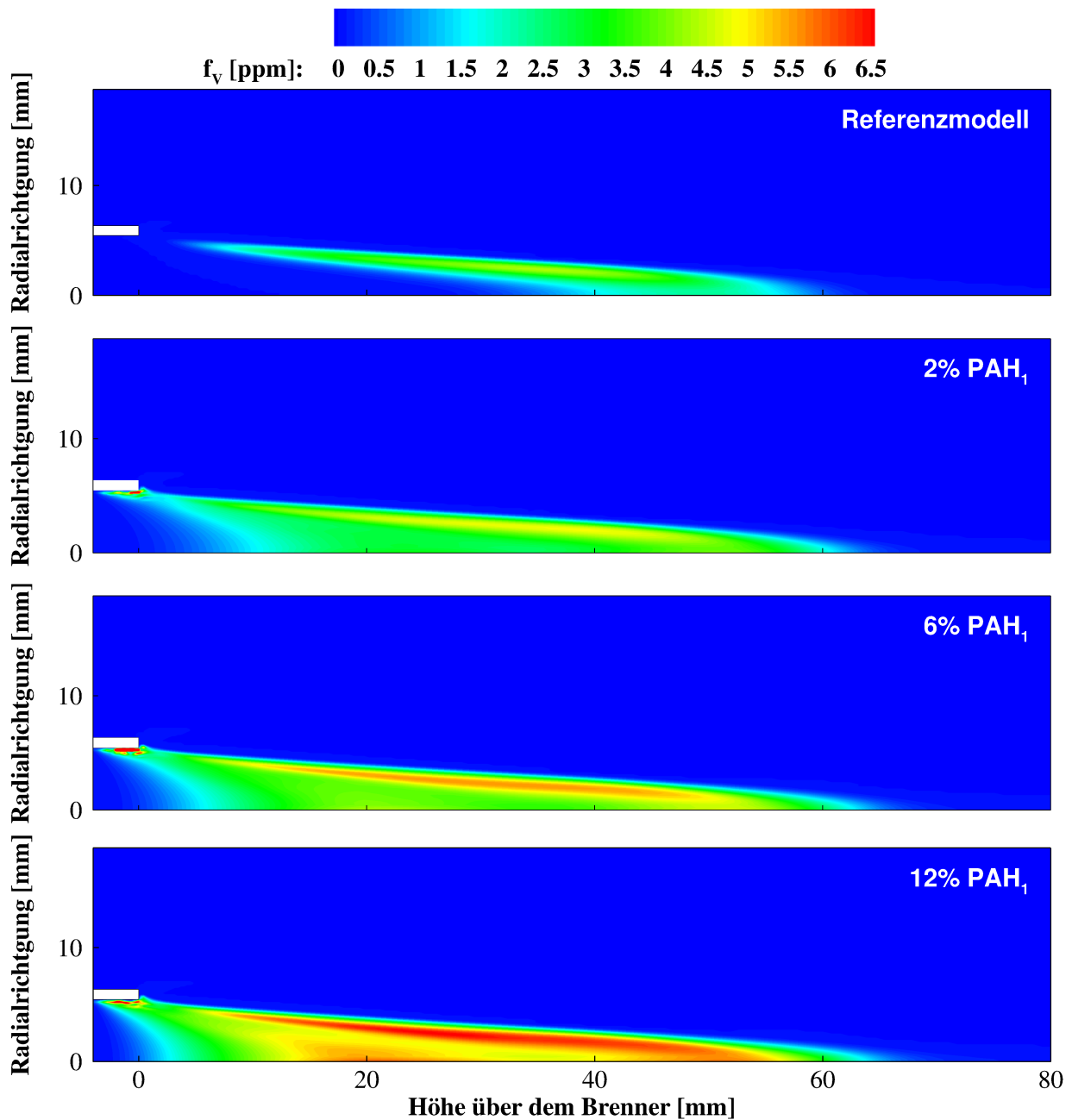


Abbildung 5.19: Axialprofile verschiedener Speziesmassenanteile. Experimente nach Saffaripour et al. [162] (Symbole), Simulation (Linien).

In Abbildung 5.20 sind die Verteilungen des Rußvolumenbruchs für die verschiedenen Brennstoffzusammensetzungen aus Tabelle 5.4 dargestellt. Hieraus wird zum einen deutlich, dass mit einem höheren Anteil von PAH_1 der maximale Rußvolumenbruch in den Flammenflügeln zunimmt. Während dieser bei der Referenzzusammensetzung noch 4,2 ppm beträgt, steigt er bei der Zusammensetzung mit 12 % PAH_1 auf 6,3 ppm an. Zum anderen beginnt die Rußbildung auf der Flammenachse deutlich früher, wodurch der Rußvolumenbruch in diesem Bereich ebenfalls erhöht wird. Für eine bessere Gegenüberstellung der Ergebnisse sind die Radialprofile des Rußvolumenbruchs für die Höhen von 31 und 51 mm über dem Brenner in Abbildung 5.21a dargestellt. Zudem werden in Abbildung 5.21b die entsprechenden axialen Verläufe als Funktion der Höhe über dem Brenner gezeigt. Die experimentellen Werte in letzterer Abbildung sind dabei den Radialprofilen entnommen. Abbildung 5.21a zeigt, dass mit zunehmendem PAH_1 -Anteil der Betrag des Rußvolumenbruchs stetig ansteigt. In einer Höhe von 31 mm führt dies zu einer schlechteren Vorhersage der Rußbildung mit höheren Werten als im Experiment. In einer Höhe von 51 mm über dem Brenner stimmt das Jet A1-Modell mit 12% PAH_1 sehr gut mit den Messwerten überein. Insbesondere die Axialwerte werden in diesem Fall besser getroffen als mit dem Jet A1-Referenzmodell. Beide Effekte sind auch in den Axialverläufen in Abbildung 5.21b zu beobachten. Hierin wird gezeigt, dass bereits geringe

| Bezeichnung | Molanteile [%] | | | |
|-------------------------------|-----------------|--------------|----------|---------|
| | $nC_{10}H_{22}$ | iC_8H_{18} | C_7H_8 | PAH_1 |
| Jet A1-Referenzmodell | 65 | 23 | 12 | 0 |
| Jet A1-Modell mit 2% PAH_1 | 65 | 23 | 10 | 2 |
| Jet A1-Modell mit 6% PAH_1 | 65 | 23 | 6 | 6 |
| Jet A1-Modell mit 12% PAH_1 | 65 | 23 | 0 | 12 |

Tabelle 5.4: Zusammensetzung der untersuchten Ersatzbrennstoffe für Jet A1.

Abbildung 5.20: Verteilung des Rußvolumenbruchs bei Verwendung der Jet A1-Modelle mit erhöhten PAH_1 -Anteilen.

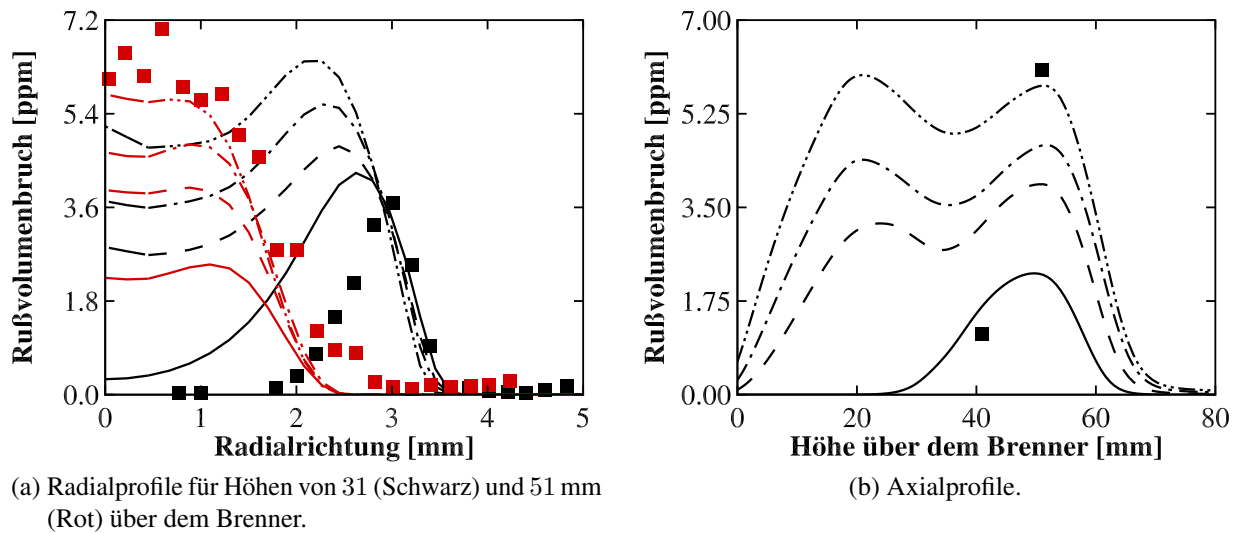


Abbildung 5.21: Radial- und Axialprofile des Rußvolumenbruchs. Experimente nach Saffaripour et al. [163] (Symbole), Simulation unter Verwendung des Jet A1-Referenzmodells (durchgezogene Linie) sowie des Jet A1-Modells mit 2% (gestrichelte Linie), 6% (Strich-Punkt Linie) und 12% PAH_1 (Strich-Punkt-Punkt Linie).

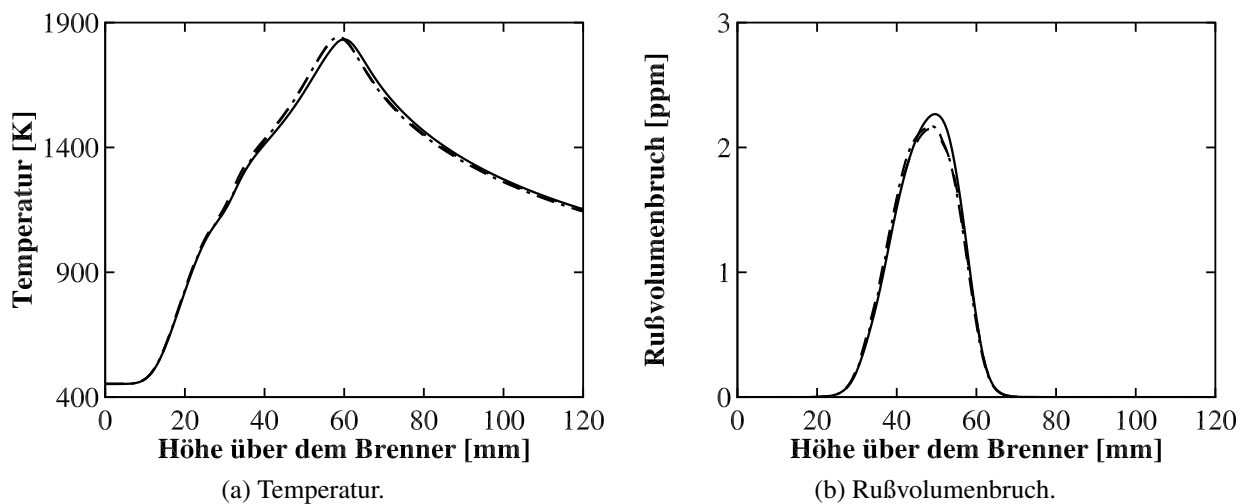


Abbildung 5.22: Axialprofile der Temperatur und des Rußvolumenbruchs. Simulationen auf Rechengittern mit 21201 (durchgezogene Linien), 25394 (gestrichelte Linien) und 30445 Gitterzellen (Strich-Punkt Linien).

Zugaben von PAH_1 genügen, um die Rußkonzentration entlang der Flammenachse erheblich zu erhöhen. Auffallend ist hierbei, dass in allen Fällen, in denen PAH_1 im Ersatzbrennstoff enthalten ist, der axiale Verlauf des Rußvolumenbruchs zwei Maxima aufweist. Das erste Maximum rührt von der erhöhten PAH_1 -Konzentration in Brennernähe und der schnellen Reaktionskinetik des PAH -Modells (vergleiche Abschnitt 5.1), was schließlich zur Rußbildung führt. Das zweite Maximum kommt auf gewöhnliche Weise zustande, d.h. über die Rußbildung in den Flammenflügeln und anschließenden Transport zur Flammenachse. Die erhöhte PAH_1 -Konzentration führt in diesem Fall zu einer Zunahme des Rußvolumenbruchs gegenüber dem Jet A1-Referenzmodell. Aus Abbildung 5.21 folgt der Schluss, dass der aromatische Anteil in der Definition des Ersatzbrennstoffs einen sehr großen Einfluss auf die Rußmodellierung hat. Während das Jet A1-Referenzmodell die Rußbildung in

Brennernahe sehr genau vorhersagt, verbessert das Jet A1-Modell mit 12 % PAH₁ die Vorhersage in größerem Abstand zum Brenner. Eine Kombination der Vorteile beider Modelle wäre wünschenswert und könnte beispielsweise durch die Vorgabe einer Brennstoffkomponente realisiert werden, die unter bestimmten Bedingungen zur ersten PAH-Klasse reagiert. Die Entwicklung solcher Modelle bedarf jedoch zusätzlicher Studien und ist daher als Ausblick zu verstehen.

Abschließend wird anhand einer Gitterstudie sichergestellt, dass alle vorgestellten Ergebnisse gitterunabhängig sind. Alle bisherigen Ergebnisse wurden auf einem Referenzgitter mit 21201 Zellen erzeugt. Für die Gitterstudie wurden zusätzliche Simulationen auf zwei feineren Gittern mit 25394 und 30445 Zellen durchgeführt, wobei stets das Jet A1-Referenzmodell zum Einsatz kam. Die Ergebnisse hieraus sind anhand der axialen Verläufe der Temperatur und des Rußvolumenbruchs in Abbildung 5.22 einander gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Verläufe für alle Rechengitter nahezu identisch sind. Die maximalen Abweichungen betragen dabei 1,57 % für die Temperatur und 6,37 % für den Rußvolumenbruch, wodurch weitgehende Gitterunabhängigkeit gewährleistet ist.

6 Vorhersage der Rußbildung in komplexen Brennkammersystemen

Das Rußmodell wurde in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich vorgestellt und an zahlreichen Stoßrohrexperimenten sowie rotationssymmetrischen Jetflammen erfolgreich validiert. In diesem Kapitel soll es auf reale Brennkammern angewandt und damit die Rußbildung in Flugtriebwerken untersucht werden. Dieses Vorhaben erweist sich als äußerst schwierig, weil die Simulation solcher Brennkammern zahlreiche Herausforderungen vereint: Es liegen hohe Drücke, Temperaturen und Geschwindigkeiten vor, die zur Bildung eines komplexen instationären Strömungsfelds mit starken Geschwindigkeitsgradienten und einem hohen Turbulenzgrad führen. Zudem unterscheiden sich die lokalen Zustände innerhalb der Brennkammer drastisch voneinander und erstrecken sich von fetten bis zu mageren Bedingungen. In diesem Zusammenhang ist auch der Brennstoff Jet A1 zu nennen, dessen Verbrennung nur über einen aufwändigen Reaktionsmechanismus modellierbar ist und der flüssig in die Brennkammer eingespritzt wird. Letzteres erfordert ein Spray-Modell. Erschwerend kommt hinzu, dass die Prozesse im Inneren der Brennkammer mangels der optischen Zugänglichkeit experimentell nicht untersucht werden können, wodurch der Simulation nur Vergleichswerte am Brennkammeraustritt vorliegen. Trotz all dieser Herausforderungen soll das Modell die Rußbildung in solchen Brennkammern genau vorherzusagen. Zu diesem Zweck wird es für die Simulation der Brennkammer des Rolls-Royce BR700-Triebwerks [26, 183] unter realen Flugbedingungen eingesetzt.

6.1 Funktionsweise und numerische Randbedingungen

Das BR700-Triebwerk besitzt eine Ringbrennkammer, die aus mehreren Brennersegmenten besteht. Aus Symmetriegründen beschränkt sich die Simulation auf die Berechnung eines einzelnen Segments, dessen Funktionsweise schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Die BR700 verwendet das RQL-Konzept (Rich-burn, Quick-quench, Lean-burn), d.h. die Brennkammer wird in drei Zonen unterteilt, die Primär-, Sekundär- und Verdünnungszone. In der Primärzone wird flüssiges Jet A1 eingespritzt, zerstäubt und mit dem Luftstrom, der über einen mehrfach unterteilten Drallerzeuger in die Brennkammer geführt wird, sowie der Primärluft (siehe Abb. 6.1) vermischt. Das Brennstoff-Luft-Verhältnis wird dabei stets derart geregelt, dass fette Bedingungen vorliegen. Dies hat zwei Gründe: Zum einen werden auf diese Weise hohe Temperaturen vermieden, wodurch die Bildung des thermischen NO_x reduziert wird. Zum anderen gewährleistet dies eine stabile Zündung. Letztere erfolgt durch das Rezirkulationsgebiet, das sich im Inneren der verdrahteten Strömung bildet und heißes, reaktives Abgas stromaufwärts in den Mischungsbereich transportiert. Die fetten Bedingungen haben jedoch den Nachteil, dass die unvollständige Oxidation des Brennstoffs hohe Konzentrationen

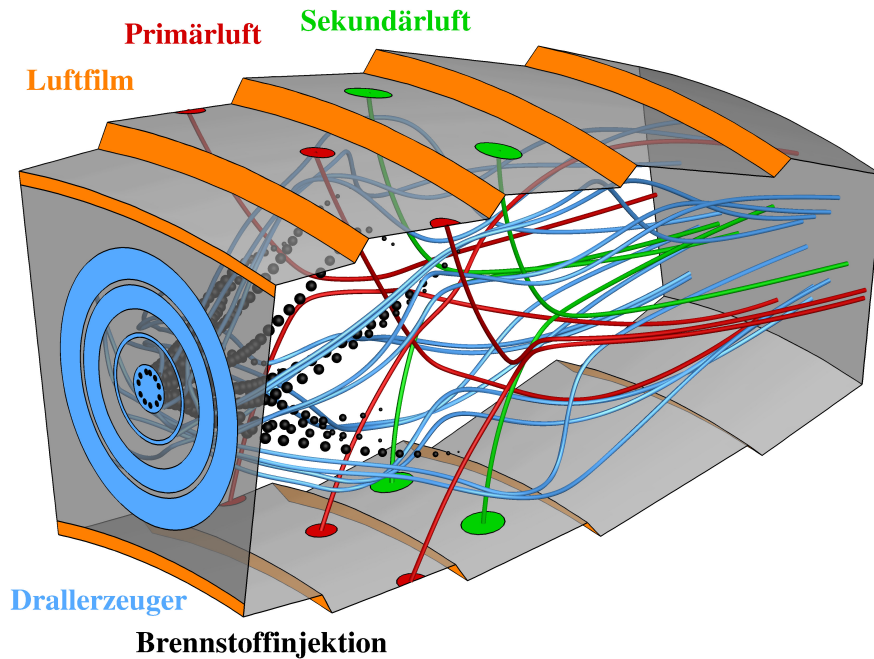


Abbildung 6.1: Funktionsweise der BR700-Brennkammer.

unverbrannter Kohlenwasserstoffe und eine starke Rußbildung zur Folge hat. Aus diesem Grund wird das Gemisch in der Sekundärzone derart in Luft verdünnt, dass nun magere Bedingungen vorliegen. Dadurch wird der Ausbrand der unverbrannten Kohlenwasserstoffe sowie die Oxidation der Rußpartikel aus der Primärzone begünstigt. Die letztgenannten chemischen Vorgänge laufen in der Verdünnungszone ab. Da es sich hierbei um langsame Prozesse handelt, nimmt die Verdünnungszone einen großen Teil der Brennkammer ein und ermöglicht dadurch lange Aufenthaltszeiten. Außerdem wird die Strömung in diesem Bereich gleichmäßiger, sodass eine möglichst homogene Temperaturverteilung beim Eintritt in die Turbine vorliegt. Da in allen Zonen sehr hohe Temperaturen auftreten, werden die Wände entlang der gesamten Brennkammer mit kühlenden Luftfilmen geschützt.

Für die Simulation werden die vier Betriebspunkte *takeoff* (100 %), *climb* (85 %), *approach* (30 %) und *taxi* (7 %) gewählt, die auch für das Zulassungsverfahren der International Civil Aviation Organization (ICAO) [80] relevant sind. Die oben in Klammern angefügten Zahlenwerte geben dabei prozentual an, wie viel Schub das Triebwerk im jeweiligen Betriebspunkt erzeugt. Die Randbedingungen für die einzelnen Betriebspunkte werden von Rolls-Royce zur Verfügung gestellt und aus Vertraulichkeitsgründen nicht veröffentlicht. Um jedoch anzudeuten, über welchen Bereich sich diese Bedingungen erstrecken, sind in Tabelle 6.1 die Brennstoffmassenströme der einzelnen Betriebspunkte angegeben. Diese Angaben sind der öffentlichen ICAO Datenbank [76] entnommen. Jeder Betriebspunkt wird unter Verwendung der RANS-Gleichungen mit dem k - ϵ -Turbulenzmodell [84] simuliert, wobei die Grenzschichten über eine Wandfunktion beschrieben werden. Für die Turbulenz-Chemie-Interaktion kommt der aPDF-Ansatz zur Berücksichtigung turbulenter Temperaturschwankungen zum Einsatz. Um seinen Einfluss zu untersuchen, werden in Abschnitt 6.3 auch Vergleichsrechnungen mit laminarer Chemie vorgestellt. Alle Simulationen erfolgen auf einem Rechengitter mit 194528 Gitterzellen, das von Rolls-Royce bereitgestellt wurde. Aufgrund der hohen Rechenzeit von ca. 150000 CPUh je Betriebspunkt entfällt eine Gitterstudie.

Zur Modellierung von Jet A1 kommt ein Ersatzbrennstoff aus 65 % $nC_{10}H_{22}$, 23 % iC_8H_{18} und

| Bezeichnung | Schub [%] | Brennstoffmassenstrom [kg/s] |
|-----------------|-----------|------------------------------|
| <i>takeoff</i> | 100 | 0,714 |
| <i>climb</i> | 85 | 0,595 |
| <i>approach</i> | 30 | 0,214 |
| <i>taxi</i> | 7 | 0,089 |

Tabelle 6.1: Brennstoffmassenströme der einzelnen Betriebspunkte.

12 % C_7H_8 zum Einsatz [179]. Da er in flüssiger Form in die Brennkammer injiziert wird, ist ein Spray-Modell erforderlich. Dieses wurde vom Projektpartner Rolls-Royce mit dem hier verwendeten Chemielöser verknüpft und verwendet eine Lagrange Betrachtungsweise für die Berechnung des Spray-Transports [153, 154, 156]. Entlang der Trajektorien der Einzeltropfen wird die Tropfenverdampfung nach Chin et al. [31, 32] modelliert. Letztere führt zu zusätzlichen Quelltermen in den Erhaltungsgleichungen für Impuls und Enthalpie sowie in den Transportgleichungen der Spezies, die den Ersatzbrennstoff für Jet A1 repräsentieren. Da der Zerfall einzelner Tropfen zu nächst kleineren nicht berücksichtigt wird, ist die Lebensdauer und Größe eines Tropfens ausschließlich vom Verdampfungsmodell vorgegeben. Der Einfluss turbulenter Schwankungen auf die mittlere Tropfenbewegung wird über statistische Methoden [66] erfasst. Bei dem Brennstoffinjektor handelt es sich um einen Airblast-Zerstäuber [109, 110], d.h. das flüssige Jet A1 wird über einen Brennstoffring in der innersten Düse des Drallerzeugers injiziert und ist sowohl von innen als auch von außen von verdrahten Luftströmen umgeben. Dementsprechend werden die Spray-Tropfen ringförmig am Austritt des Brennstoffinjektors in die Gasströmung eingebracht und breiten sich anschließend konisch unter einem vorgegebenen Öffnungswinkel aus. Das Injektionsgebiet wird dabei mit einer bestimmten Anzahl gleichmäßig verteilter Punkte in Umfangsrichtung diskretisiert. Die Bestimmung der anfänglichen Tropfenverteilung erfolgt über einen modifizierten Rosin-Rammler-Ansatz [155] mit einem abgeschätzten mittleren Sauterdurchmesser D_{32} und einer festgelegten Anzahl an Größenklassen. Diesbezüglich sei angemerkt, dass für alle Betriebspunkte der Sauterdurchmesser $D_{32,100\%}$ zum Einsatz kommt, der ursprünglich für den Betriebspunkt *takeoff* ermittelt wurde.

6.2 Ergebnisse

Alle Simulationsergebnisse werden in normierter Form vorgestellt mit Bezug auf die berechneten Maximalwerte des *takeoff*-Betriebspunkts.

Geschwindigkeitsverteilung

In Abbildung 6.2 ist die normierte Verteilung der mittleren Geschwindigkeit in der Mittelebene der BR700-Brennkammer für den *takeoff*-Betriebspunkt dargestellt. Zur Veranschaulichung des Strömungsfelds sind hierin zusätzlich die Stromlinienverläufe abgebildet. Am Brenner tritt die Strömung mit einer hohen Geschwindigkeit und unter einem bestimmten Öffnungswinkel in die Brennkammer ein. Außerdem ist sie an dieser Stelle stark verdallt, was aus Abbildung 6.2 jedoch nicht ersichtlich wird, weil aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Darstellung der Umfangskomponente verzichtet wird. Die Geschwindigkeitskomponenten in radialer und tangentialer Richtung bewirken die

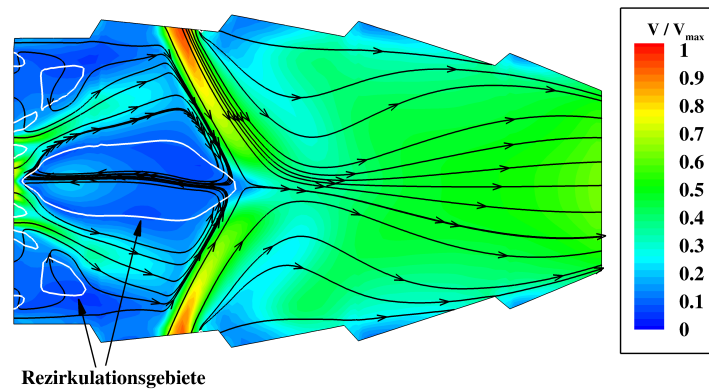


Abbildung 6.2: Normierte Verteilung der mittleren Geschwindigkeit in der Mittelebene für den *takeoff*-Betriebspunkt.

Bildung einer Hauptrezirkulationszone im Inneren der verdrehten Strömung. Zusätzliche Rezirkulationszonen bilden sich in den Brennkammerecken sowie an den Düsen des Drallerzeugers. Die Ränder der Rezirkulationszonen sind in Abbildung 6.2 anhand der Isolinie für $u = 0$ m/s markiert, wobei u die axiale Geschwindigkeitskomponente beschreibt. Die zahlreichen Rezirkulationszonen lassen auf ein komplexes Strömungsfeld im vorderen Brennkammerbereich schließen.

Anhand der Stromlinien ist zu beobachten, dass ein Großteil der über den Drallerzeuger eindringenden Luftströme durch die innere Rezirkulationszone im vorderen Brennkammerbereich zurückgehalten wird. Wie in den nachfolgenden Abbildungen noch gezeigt wird, kommt es nahe am Brenner bereits zur Mischung von Brennstoff und Luft und schließlich zur Zündung, wodurch hohe Temperaturen auftreten und das Brennstoff/Luft-Gemisch bereits teilweise verbrannt wird. Demnach werden zusätzlich auch heiße, reaktive Verbrennungsprodukte rezirkuliert, die wiederum die Reaktionen in Brennernähe anfachen und somit die Flamme entscheidend stabilisieren. Die Verbrennung läuft dabei stets unter fetten Bedingungen ab. Im mittleren Bereich dringen die Strahlen der Primär- und Sekundärluft mit einer hohen Geschwindigkeit in die Brennkammer ein und interagieren mit dem verdrehten Strömungsfeld. Dabei wird ein Teil der Primärluft über die Rezirkulationszone stromaufwärts transportiert und ist dadurch direkt an den Vorgängen im vorderen Bereich beteiligt. Der Hauptteil der zugeführten Luft bewegt sich jedoch stromab, wodurch eine gute Mischung des vorhandenen Gemisches mit den frischen Luftströmen erfolgt, sodass die fetten Bedingungen in magere umschwenken. Es sei angemerkt, dass die Strahlen der Sekundärluft in Abbildung 6.2 nicht erkennbar sind, weil sie gegenüber der Mittelebene versetzt sind und von dieser daher nicht geschnitten werden. Im hinteren Teil der Brennkammer wird die Strömung gleichmäßiger und richtet sich in axialer Richtung aus, was dadurch deutlich wird, dass die Radial- und Tangentialkomponenten der Geschwindigkeit zunehmend abklingen. Infolge der Verbrennung wird die Strömung stark beschleunigt, sodass das Abgas die Brennkammer mit einer hohen Geschwindigkeit verlässt und in die Turbine eintritt.

Für die Simulationen der Betriebspunkte *climb*, *approach* und *taxi* werden qualitativ ähnliche Verteilungen der Geschwindigkeit erzielt wie im Falle von *takeoff*. Da der Brennkammerdruck in jenen Betriebspunkten jedoch geringer ist, treten hierin kleinere Massenströme auf, was zu geringeren Geschwindigkeitsbeträgen führt. Aufgrund der Ähnlichkeit zu Abbildung 6.2 wird auf eine Darstellung entsprechender Geschwindigkeitsverteilungen verzichtet.

Temperaturverteilung

In Abbildung 6.3 ist die Temperaturverteilung in der Mittelebene und als räumliche Ansicht dargestellt. Hierin werden auch die Isolinien für $u = 0$ m/s und $Y_{nC_{10}H_{22}} = 0,001$ abgebildet. Erstere kann als Begrenzung der Rezirkulationszonen und letztere als Begrenzung der gasförmigen Brennstoffmasse angesehen werden. Zusätzlich wird die Isofläche für $T / T_{\max} = 0,8$ in der räumlichen Ansicht abgebildet.

Wie bereits im Zusammenhang mit der Geschwindigkeitsverteilung in Abbildung 6.2 erwähnt, liegt für alle Betriebsbedingungen eine große, zusammenhängende Rezirkulationszone im Kern der verdrahten Strömung vor, wodurch neben Brennstoffprodukten und Luft aus dem Drallerzeuger auch ein Teil der Primärluft stromaufwärts transportiert wird und direkt an den Reaktionen im vorderen Brennkammersegment beteiligt ist. Die Isolinie für den Massenanteil von $nC_{10}H_{22}$ zeigt, dass der Brennstoff in die Scherschicht der verdrahten Strömung injiziert wird. Dabei ist die Eindringtiefe an dieser Position für den *takeoff*-Fall mit 100 % Schub am kürzesten und nimmt mit geringerer Last zu. Dies liegt an den Brennkammerdrücken und den Vorwärmtemperaturen der einströmenden Luft, die mit zunehmendem Schub ansteigen und dadurch eine schnellere Verdampfung und Verbrennung bewirken. Aus diesem Grund stabilisiert die Flamme bei hoher Last früher, sprich in kürzerem Abstand zum Brenner. Die Stabilisierung erfolgt dabei in der Scherschicht der verdrahten Strömung, weil hier eine gute Mischung zwischen gasförmigem Brennstoff und Luft vorliegt. Der Punkt der Stabilisierung bewegt sich dabei mit abnehmender Last stromabwärts, wobei der Unterschied zwischen dem Betriebspunkt mit 100 % und 85 % Schub aufgrund der ähnlichen Betriebsbedingungen noch gering ist und erst im Vergleich mit dem 30 %- und 7 %-Lastfall deutlicher wird. Außerdem steigen mit zunehmender Last auch die Maximalwerte der Temperatur, die in normierter Form in Tabelle 6.2 angegeben sind. Da die Flammen bei höherer Last früher stabilisieren, sind in diesen Fällen auch die Bereiche, in denen eine starke Wärmefreisetzung und hohe Temperaturen auftreten, größer. Diese Bereiche befinden sich seitlich der inneren Rezirkulationszone. Die Strömungsgeschwindigkeit ist hier aufgrund der hohen Temperaturen ebenfalls hoch, sodass beim 100 %- und 85 %-Lastfall ein Großteil des teilweise verbrannten fetten Gemisches stromabwärts transportiert wird und sich dort mit der Primär- und Sekundärluft vermischt. Hierdurch verändert sich das Äquivalenzverhältnis des Gemisches von fetten zu mageren Bedingungen, wobei das stöchiometrische Verhältnis durchlaufen wird. Folglich ruft die Reaktion der teilweise verbrannten Zwischenprodukte mit der frischen Primär- und Sekundärluft entsprechend hohe Temperaturen im mittleren Brennkammersegment hervor. Der räumlich zusammenhängende Bereich hoher Temperaturen ist anhand der Isofläche in Abbildung 6.3b dargestellt. Hier ist auch der Einfluss der kühlen Luftstrahlen gut zu erkennen. Bei den Lastfällen mit 30 % und 7 % Schub sind die Bereiche hoher Temperaturen und damit hoher Strömungsgeschwindigkeit deutlich kleiner. Dies hat zur Folge, dass ein Großteil des unvollständig verbrannten Gemisches in die innere Rezirkulationszone transportiert wird und dort mit dem rezirkulierenden Teil der Luft reagiert, was zu einer Temperaturerhöhung im Kern der verdrahten Strömung, jedoch zu geringeren Temperaturen im Bereich der Primär- und Sekundärluft führt. Die Rezirkulation des Brennstoffs ist anhand der $nC_{10}H_{22}$ -Isolinien in Abbildung 6.3a angedeutet. Diese überschneiden sich in den Fällen mit 100 %, 85 % und 30 % Schub kaum mit der Rezirkulationszone,

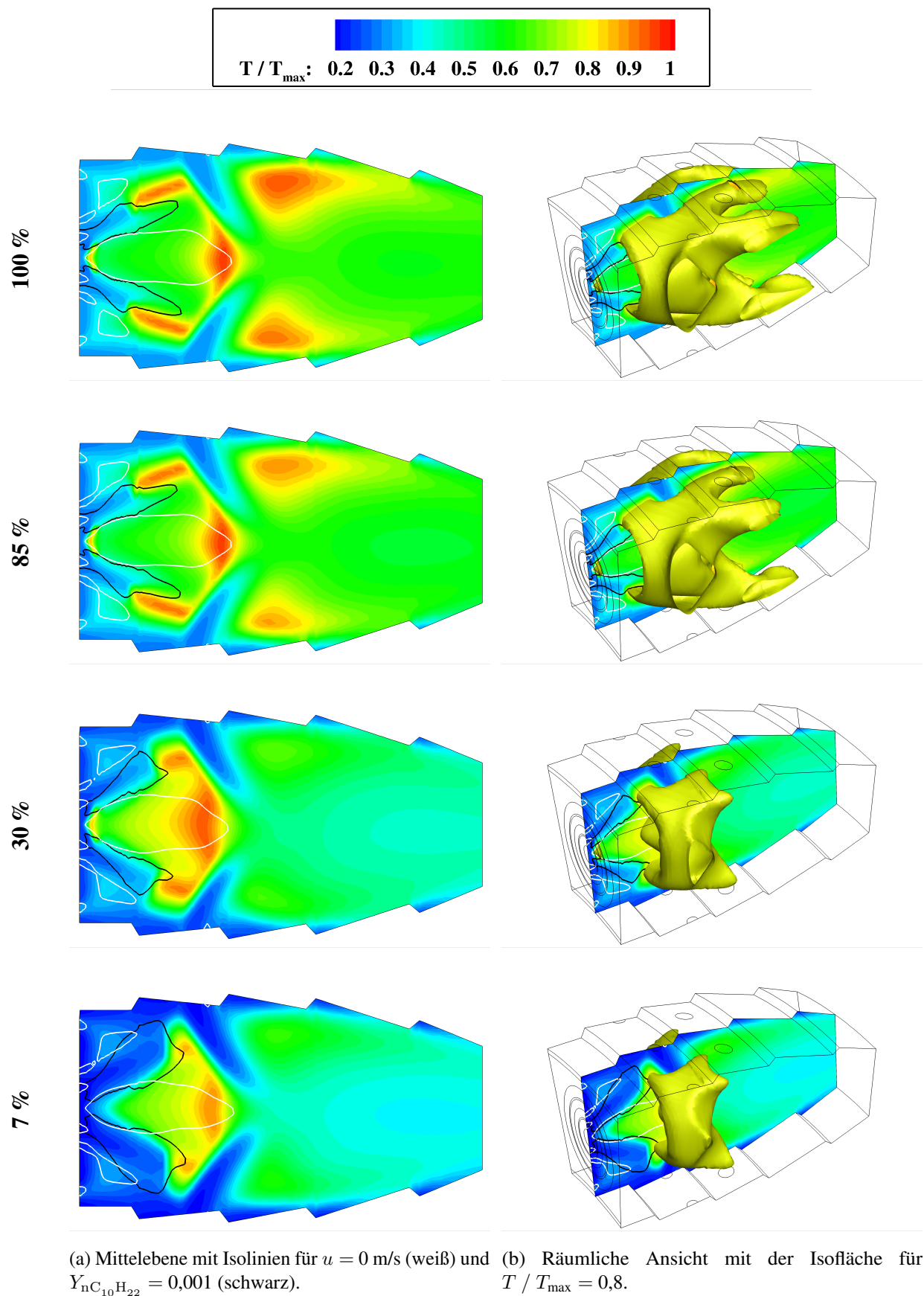


Abbildung 6.3: Normierte Temperaturverteilung in der Mittelebene und als räumliche Ansicht.

woraus folgt, dass der Brennstoff in diesen Fällen bereits vor Eintritt in die Rezirkulationszone vollständig zu Zwischenprodukten umgesetzt wird. Letztere reagieren und verbrennen innerhalb der Rezirkulationszone weiter. Infolge dieser Verbrennung bildet sich in kürzester Entfernung zum Brenner eine kleine Flammenfront, die die Verdampfung des flüssig einströmenden Brennstoffs und somit auch die Verbrennung im vorderen Brennkammersegment zusätzlich anfacht. Im Fall von 7 % Schub ist hingegen eine größere Überschneidung von Brennstoff und Rezirkulationszone zu erkennen. In diesem Fall wird der Brennstoff vor Eintritt in die Rezirkulationszone nicht vollständig verbrannt, sondern ein Teil wird stromaufwärts transportiert und vermischt sich mit frischer Luft aus dem Drallerzeuger. Es findet keine Verbrennung in direkter Brennernähe statt, sodass sich hier auch keine Flammenfront bildet, wodurch die Verdampfung des Brennstoffs im vorderen Brennkammersegment gegenüber den anderen Lastfällen verzögert wird. Im hinteren Bereich der Brennkammer wird die Temperaturverteilung in allen Lastfällen gleichmäßiger. Die mittlere Temperatur an der Austrittsebene wird dabei durch die maximale Temperatur in der Brennkammer bestimmt.

Verteilung des Rußvolumenbruchs

Die Verteilung des Rußvolumenbruchs ist für die Mittel- und Austrittsebene in Abbildung 6.4 dargestellt. Auch hierin sind die Rezirkulationszonen mit den Isolinien für $u = 0$ m/s und die Begrenzung des gasförmigen Brennstoff mit der Isolinie für $Y_{\text{nC}_{10}\text{H}_{22}} = 0,001$ gekennzeichnet. Da sich der Rußvolumenbruch in der Brennkammer über mehrere Größenordnungen erstreckt, wird eine logarithmische Skalierung verwendet.

Abbildung 6.4a zeigt, dass der Ruß für jeden Betriebspunkt unter den fetten Bedingungen im vorderen Brennkammersegment gebildet wird. Die Rußbildung ist dabei für den *takeoff*-Lastfall am stärksten und nimmt mit sinkendem Schub ab. Die jeweiligen normierten Maximalwerte hierzu sind in Tabelle 6.2 angegeben. Diese Beobachtung kann zum einen mit den Betriebsbedingungen erklärt werden, da höhere Brennkammerdrücke und -temperaturen eine stärkere Rußbildung unter fetten Bedingungen hervorrufen [89]. Zum anderen aber auch mit der Eindringtiefe des gasförmigen Brennstoffs, die mit sinkendem Schub zunimmt, sodass eine bessere Mischung von Brennstoff und Luft ermöglicht wird. Auf diese Weise wird der Brennstoff und die daraus entstehenden Produkte besser oxidiert und der Reaktionspfad in die PAHs und schließlich in den Ruß teilweise unterbunden. Im mittleren Segment der Brennkammer, in dem die Primär- und Sekundärluft eingebracht werden, wird in jedem Betriebspunkt ein Großteil des Rußes oxidiert. Dies wird sowohl durch die hohen Temperaturen (siehe Abbildung 6.3) als auch durch den Übergang zu mageren Bedingungen hervorgerufen. Beides führt zu hohen Oxidationsraten. Allerdings ist der Bereich hoher Temperaturen im mittleren Segment räumlich begrenzt und die Aufenthaltszeit der Rußpartikel hierin entsprechend kurz, sodass keine vollständige Oxidation der Rußpartikel gewährleistet werden kann. Zudem existieren auch hier kühlere Bereiche, was gemäß Abbildung 6.3 insbesondere auf die Längsachse des Brennkammersegments zutrifft. Die Oxidationsraten sind hier geringer, sodass die Rußpartikel entlang der Längsachse fortbestehen und zum Austritt der Brennkammer transportiert werden. In den Fällen mit 100 %, 85 % und 7 % Schub wird diese Beobachtung durch die Verteilungen des Rußvolumenbruchs mit dem Maximum in der Mitte der Austrittsebene bestätigt (siehe Abbildung 6.4b). Im 30 %-Fall werden die Partikel jedoch bereits vor Erreichen der Austrittsebene nahezu voll-

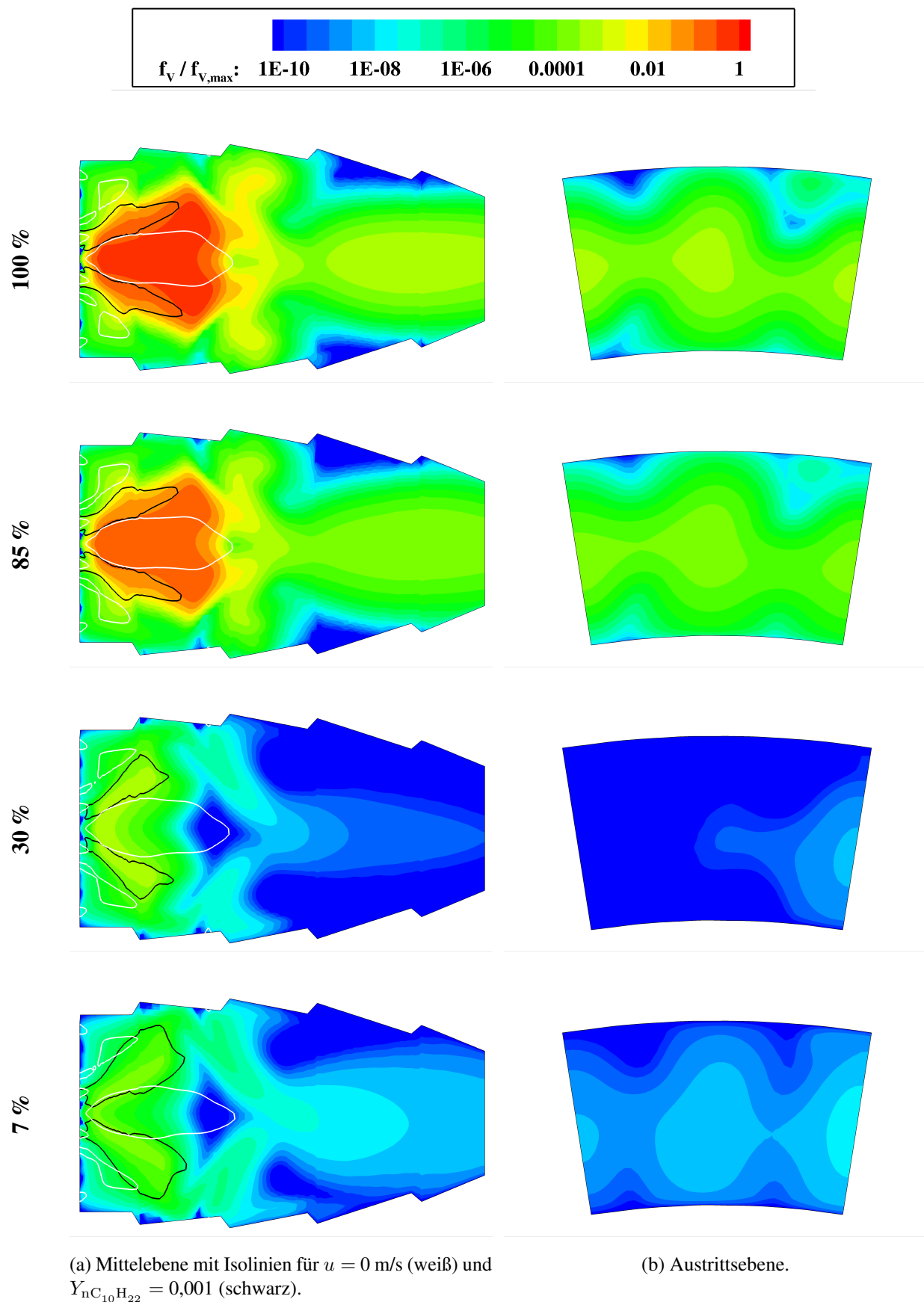


Abbildung 6.4: Normierte Verteilung des Rußvolumenbruchs in der Mittel- und Austrittsebene.

| Schub | Temperatur | Rußvolumenbruch | |
|-------|-------------------------------|-----------------------------------|--|
| | $T_{\max,i} / T_{\max,100\%}$ | $f_{V,\max,i} / f_{V,\max,100\%}$ | $f_{V,\text{exit},i} / f_{V,\max,100\%}$ |
| 100 | 100 | 100 | $8,9e^{-03}$ |
| 85 | 98 | 38 | $4,22e^{-03}$ |
| 30 | 94 | 0,09 | $2,9e^{-08}$ |
| 7 | 90 | 0,02 | $2,91e^{-07}$ |

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Temperatur und des Rußvolumenbruchs der einzelnen Betriebspunkte in Bezug zu *takeoff*. Alle Angaben in [%].

ständig oxidiert. Der mittlere, normierte Rußvolumenbruch in der Austrittsebene ist dabei ebenfalls für jeden Betriebspunkt in Tabelle 6.2 angegeben. Der Vergleich des jeweiligen Maximalwertes mit dem Wert am Austritt zeigt, dass die Oxidation eine Reduktion des Rußvolumenbruchs um mehrere Größenordnungen bewirkt. Auffällig ist hierbei, dass der Austrittswert für den Fall mit 30 % Schub um eine Größenordnung geringer vorhergesagt wird als im Fall mit 7 %, obwohl der Maximalwert im ersteren Fall um einen Faktor 4 höher ist. Die Ursache hierfür liegt in den geringeren Brennkammerdrücken und -temperaturen des 7 %-Falls. Hierdurch wird sowohl die Bildung als auch die Oxidation des Rußes verzögert, sodass zwar im vorderen Segment weniger Ruß entsteht, dieser aber im mittleren und hinteren Segment nur unvollständig oxidiert wird. Demnach sind am Austritt ebenfalls erhöhte Rußkonzentrationen vorhanden. Diese Gegebenheit verdeutlicht, dass die Vorhersage der Rußkonzentration äußerst schwierig ist und hierfür mehrere verschiedene Faktoren berücksichtigt werden müssen. Um zu prüfen, wie gut das Modell der vorliegenden Arbeit die Rußvorhersage in Flugtriebwerken beschreibt, werden die hier vorgestellten Simulationen in Abschnitt 6.4 mit entsprechenden Messwerten am Triebwerksaustritt verglichen.

6.3 Einfluss der Turbulenz-Chemie-Interaktion

Um den Einfluss der Turbulenz-Chemie-Interaktion zu verdeutlichen, wurden zusätzlich zu den Referenzsimulationen aus Abschnitt 6.2 Vergleichsrechnungen aller 4 Betriebspunkte mit laminarer Chemie durchgeführt. Letztere werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

Bei Verwendung laminarer Chemie ergeben sich in allen Betriebspunkten Temperaturverteilungen, die sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht nahezu identisch zu jenen der Simulationen mit aPDF-Ansatz sind (vergleiche Abbildung 6.3). Aus diesem Grund wird auf eine entsprechende Darstellung verzichtet. Stattdessen wird in Abbildung 6.5 die Verteilung des normierten Rußvolumenbruchs in der Mittel- und Austrittsebene dargestellt. Damit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben ist, bezieht sich die Normierung wiederum auf die simulierten Maximalwerte des *takeoff*-Falls aus Abschnitt 6.2. Ferner sind in Abbildung 6.5 erneut die Isolinien für $u = 0$ m/s und $Y_{nC_{10}H_{22}} = 0,001$ zur Markierung der Rezirkulationszonen bzw. der Begrenzung des Brennstoffs abgebildet.

Der Vergleich mit Abbildung 6.4 zeigt, dass die Rezirkulationszonen in allen Betriebspunkten eine ähnliche Lage und Größe haben wie bei den Referenzrechnungen aus Abschnitt 6.2. Dies führt zu dem Schluss, dass das Strömungsfeld beider Simulationsreihen sehr ähnlich ist. Anders verhält es sich bei der Verteilung des Brennstoffs, der bei den Simulationen mit laminarer Chemie ein

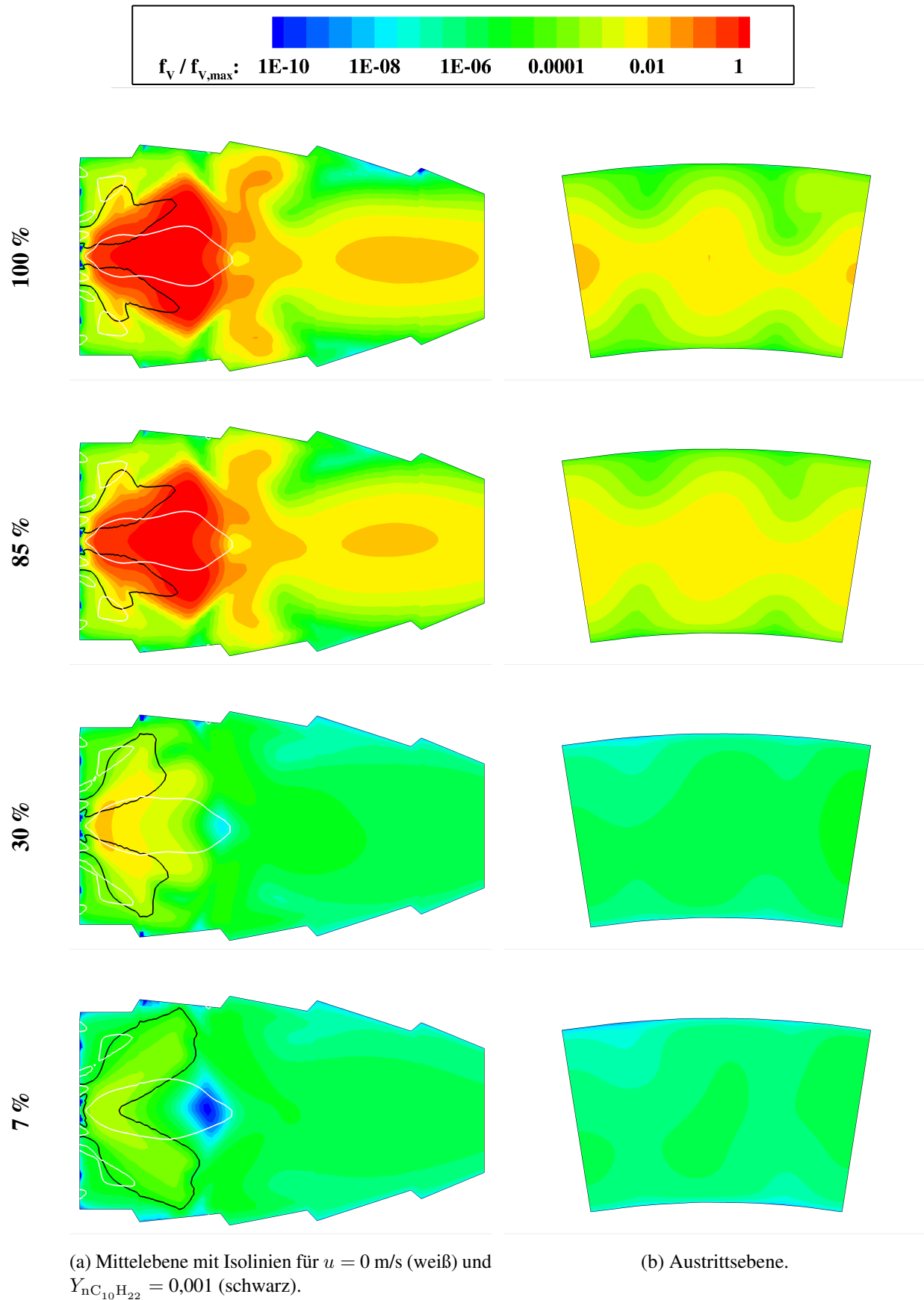


Abbildung 6.5: Normierte Verteilung des Rußvolumenbruchs in der Mittel- und Austrittsebene bei Verwendung laminarer Chemie.

deutlich größeres Volumen einnimmt und sogar bis in die innere Rezirkulationszone ragt. Dieser Umstand rührt von den vergleichsweise geringen mittleren Temperaturen, die im Bereich hoher Brennstoffkonzentration auftreten ($T / T_{\max} \approx 0,25 - 0,35$, vergleiche Abbildung 6.3) und im Fall der laminaren Chemie nicht ausreichend für eine schnellere Verbrennung sind. Da die mittlere Temperatur gering ist und nah an der unteren Grenze der Temperaturverteilung liegt (siehe Abschnitt 2.2.3), führen diese Fluktuationen zur Berücksichtigung höherer Temperaturen in der Berechnung der mittleren Reaktionsraten. Dies beschleunigt die Reaktionskinetik tendenziell und hat eine schnellere Umsetzung des Brennstoffs zur Folge.

Der Rußvolumenbruch zeigt für alle Betriebspunkte eine qualitativ ähnliche Verteilung wie im Fall mit aPDF-Ansatz: Die Rußbildung findet unter den fetten Bedingungen im vorderen Brennkammersegment statt, im mittleren Segment wird die Primär- und Sekundärluft zugeführt und die Rußoxidation eingeleitet, sodass die Rußkonzentration im hinteren Segment deutlich abfällt und der Rußvolumenbruch an der Austrittsfläche den jeweiligen Maximalwert um Größenordnungen unterschreitet. Die normierten Maximal- und Austrittswerte sind in Tabelle 6.3 angegeben. Für jeden Betriebspunkt sind beide Werte gegenüber den Simulationen mit aPDF-Ansatz erhöht (vergleiche Tabelle 6.2), was ebenfalls anhand der Verteilung und der Fluktuation der mittleren Temperatur erklärt werden kann. Die Rußbildung findet im vorderen Brennkammersegment bei hohen Temperaturen statt ($T / T_{\max} \approx 0,9 - 1$, siehe Abb. 6.3). Auch hier liegen hohe Temperaturgradienten vor, die zu starken Fluktuationen führen. Da die mittleren Temperaturen nahe an der oberen Grenze der Temperaturverteilungen liegen, fließt beim aPDF-Ansatz auch der untere Temperaturbereich in die Berechnung der mittleren Reaktionsraten ein. Im Fall der laminaren Chemie werden jedoch nur die hohen mittleren Temperaturen in der Reaktionskinetik berücksichtigt. Da höhere Temperaturen während des Bildungsprozesses zu höheren Rußkonzentrationen führen [1, 72, 191], folgt hieraus der erhöhte Maximalwert im Rußvolumenbruch.

Die höheren Austrittswerte werden auf ähnliche Weise mit der Rußoxidation erklärt. Die Rußoxidation beginnt vorwiegend im mittleren Brennkammersegment bei moderaten Temperaturen ($T / T_{\max} \approx 0,6 - 0,7$, siehe Abb. 6.3). Auch hier treten starke Temperaturfluktuationen auf, wodurch bei Verwendung des aPDF-Ansatzes sowohl der Nieder- als auch der Hochtemperaturbereich in der Reaktionskinetik Berücksichtigung findet. Die Rußoxidation wird jedoch für niedrige Temperaturen gemäß Gleichung (3.53) gedämpft, sodass nur der obere Bereich maßgeblich zur Berechnung der mittleren Oxidationsrate beiträgt. Diese Rate steigt mit der Temperatur und führt zur stärkeren Oxidation der Rußpartikel. Bei laminarer Chemie läuft die Rußoxidation hingegen stets bei moderaten Temperaturen ab. Die Oxidationsrate ist in diesem Fall deutlich geringer, wodurch schließlich die höheren Austrittswerte erklärt werden.

Der Vergleich der Simulationen aus den Abschnitten 6.2 und 6.3 zeigt, dass die Turbulenz-Chemie-Interaktion einen sehr großen Einfluss auf die Reaktionskinetik hat. Bei Vernachlässigung des aPDF-Ansatzes werden in allen Betriebspunkten höhere Rußkonzentrationen vorhergesagt. Erstaunlicherweise wird die Verteilung der Temperatur dadurch kaum beeinflusst, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass selbst die maximalen Absolutbeträge der Rußkonzentrationen äußerst gering sind. Um den Einfluss der Turbulenz-Chemie-Interaktion weiter zu verdeutlichen, werden die Ergebnisse aus diesem Abschnitt gemeinsam mit jenen aus Abschnitt 6.2 mit den experimentellen

| Schub | Rußvolumenbruch | |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|
| | $f_{V,max,i} / f_{V,max,100\%}$ | $f_{V,exit,i} / f_{V,max,100\%}$ |
| 100 | 356 | $2,58e^{-01}$ |
| 85 | 252 | $2,59e^{-01}$ |
| 30 | 1,48 | $1,35e^{-04}$ |
| 7 | 0,06 | $7,35e^{-05}$ |

Tabelle 6.3: Ergebnisse des Rußvolumenbruchs aller Betriebspunkte bei Verwendung laminarer Chemie. Alle Angaben normiert auf den *takeoff*-Fall aus Abschnitt 6.2 und in [%].

Messwerten verglichen. Die Gegenüberstellung folgt in Abschnitt 6.4.

6.4 Vergleich mit Messwerten

Es liegen Messwerte in Form der Smoke Number (SN) vor, die im Abgasstrang des Triebwerks für den jeweiligen Betriebspunkt ermittelt wurden. Diese kann mit folgender empirischen Korrelation [80] in eine mittlere Rußkonzentration am Triebwerksaustritt umgerechnet werden

$$C_{SOOT} = \begin{cases} 0,06949 SN^{1,234}, & SN \leq 30 \\ 0,0297 SN^2 - 1,803 SN + 31,94, & SN > 30 \end{cases} \quad \left[\frac{mg}{m^3} \right] \quad . \quad (6.1)$$

Hierin bezeichnet C_{SOOT} die mittlere Rußkonzentration mit der Einheit $[mg/m^3]$. Durch Umstellen von Gleichung (6.1) kann allerdings auch eine entsprechende Smoke Number aus einer gegebenen Rußkonzentration berechnet werden. Diese Vorgehensweise wird in der vorliegenden Arbeit gewählt, sodass die Ergebnisse direkt anhand der Smoke Number vergleichbar sind. Für solch eine Umrechnung muss allerdings noch berücksichtigt werden, dass dem Abgas nach Austritt aus der Brennkammer frische Turbinenkühl- und Bypass-Luft zugeführt wird. Unter der Annahme, dass stromab der Brennkammer keine weiteren Reaktionen auftreten, hat diese Maßnahme keinerlei Einfluss auf die absolute Rußmasse. Allerdings führt sie zu einer Erhöhung des Gasvolumens, sodass die mittlere Rußkonzentration insgesamt abnimmt. Mit den bekannten Massenströmen der zugeführten Luft kann die Rußkonzentration am Triebwerksaustritt schließlich auf einfache Weise aus jener am Brennkammeraustritt bestimmt werden, woraus sich wiederum die Smoke Number gemäß Gleichung (6.1) berechnen lässt.

In Abbildung 6.6 ist der Verlauf der Smoke Number für die verschiedenen Betriebspunkte dargestellt. Letztere werden über den prozentualen Schub repräsentiert. Die experimentellen Werte der Smoke Number sind der frei zugänglichen ICAO Datenbank [76] entnommen. Da sich die Werte über mehrere Größenordnungen erstrecken, wird eine logarithmische Skala gewählt. Zudem sind die einzelnen Punkte mit Linien verbunden, um ihren Verlauf besser anzudeuten. Ergänzend sind alle dargestellten Werte auch in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Im Experiment erreicht die Smoke Number ihren Maximalwert bei 100 % Schub. Bei 85 % nimmt sie leicht ab, was jedoch in Abbildung 6.6 aufgrund der logarithmischen Skalierung schwierig zu erkennen ist und weshalb in Tabelle 6.4 Absolutwerte angegeben sind. Bei weiterer Reduktion der Schublast auf 30 % und schließlich 7 % werden erheblich geringere Werte erzielt. Auffallend ist

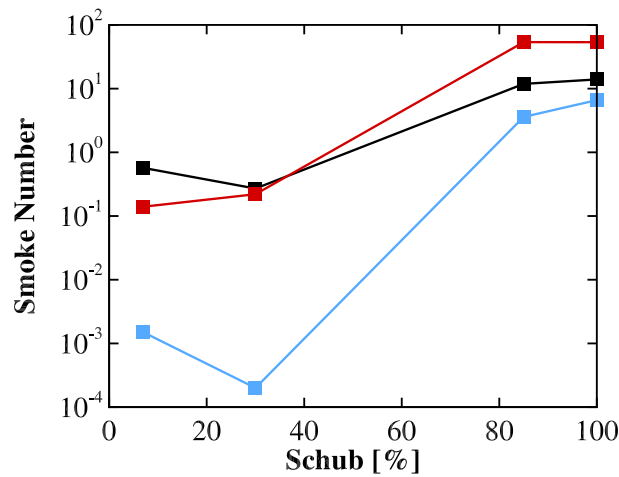


Abbildung 6.6: Smoke Number am Triebwerksaustritt für die verschiedenen Betriebspunkte. Experiment (schwarz), Simulationen mit aPDF-Ansatz (blau) und laminarer Chemie (rot).

| Schub [%] | Experiment | Simulation | |
|-----------|------------|--------------|-------------|
| | | aPDF | lam. Chemie |
| 100 | 13,96 | 6,6 | 53,61 |
| 85 | 11,87 | 3,6 | 53,71 |
| 30 | 0,27 | $2e^{-04}$ | 0,22 |
| 7 | 0,57 | $1,5e^{-03}$ | 0,14 |

Tabelle 6.4: Smoke Number am Triebwerksaustritt.

hierbei, dass die Smoke Number bei 7 % im Vergleich zu 30 % wieder ansteigt.

Die Referenzsimulation mit aPDF-Ansatz gibt die Smoke Number bei 100 % Schub sehr gut wieder und unterschreitet den experimentellen Wert lediglich um die Hälfte. Beim Übergang zu 85 % ist ein Abfall zu beobachten, der etwas stärker als im Experiment ausfällt. Dennoch wird auch in diesem Betriebspunkt eine gute Übereinstimmung erzielt. Für Schübe von 30 % und 7 % wird das Experiment jedoch um 3 Größenordnungen unterschritten. Diese Abweichungen können verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist die Smoke Number für diese Betriebspunkte sehr klein und nimmt Werte nahe Null an. In diesem Bereich können bereits kleine Unsicherheiten zu großen Ungenauigkeiten führen. Zum anderen könnte der mittlere Sauterdurchmesser D_{32} , der für die anfängliche Tropfenverteilung des Sprays vorgegeben wird, das Ergebnis stark verfälschen. Wie bereits in Abschnitt 6.1 erwähnt, wird für alle Simulationen der selbe Sauterdurchmesser verwendet, obwohl dieser ursprünglich nur für den Betriebspunkt mit 100 % Schub abgeschätzt wurde. Berücksichtigt man jedoch die jeweiligen Betriebsbedingungen und berechnet den mittleren Sauterdurchmesser nach El Shanawany et al. [49], so steigt dieser mit abnehmendem Schub an. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.7 anhand des auf diese Weise ermittelten Sauterdurchmessers dargestellt. Er wird in normierter Form angegeben mit Bezug auf den Sauterdurchmesser, der in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Aus Abbildung 6.7 geht hervor, dass der angenommene Durchmesser in guter Näherung mit den abgeschätzten Werten für 100 % und 85 % übereinstimmt, aber jene für 30 % und 7 % (teilweise deutlich) zu gering beschreibt. Da die Rußbildung laut Lefebvre et al. [110] für

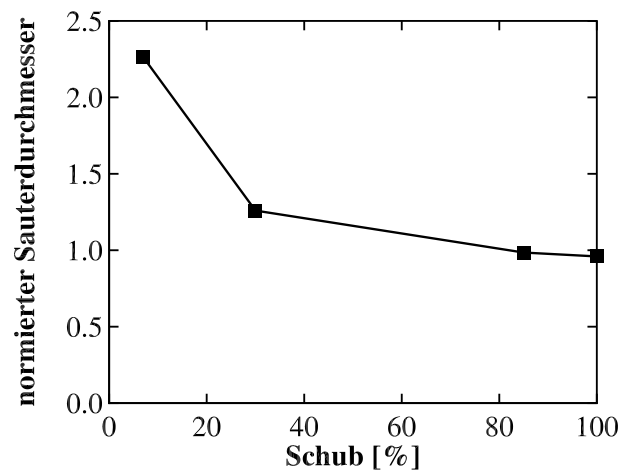


Abbildung 6.7: Normierte Sauterdurchmesser nach El Shanawany et al. [49] für die verschiedenen Betriebspunkte.

kleinere Sauterdurchmesser abnimmt, können auf diese Weise die Abweichungen zwischen den Experimenten und den Referenzsimulationen für die unteren beiden Betriebspunkte erklärt werden. Interessant ist allerdings, dass trotz dieser Abweichungen der Anstieg beim Übergang von 30 % auf 7 % mit aPDF-Ansatz richtig wiedergegeben wird. Neben der guten Übereinstimmung für die Betriebspunkte mit 100 % und 85 % Schub deutet diese Tatsache darauf hin, dass das Modell die physikalischen und chemischen Vorgänge der Rußbildung im Allgemeinen sehr gut beschreibt. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.6 auch die Simulationsergebnisse aus Abschnitt 6.3 dargestellt, bei denen auf den aPDF-Ansatz verzichtet wurde. In diesem Fall ist die Smoke Number in den oberen beiden Betriebspunkten um einen Faktor 4 höher als im Experiment. Außerdem ist der vorhergesagte Betrag im Fall von 85 % Schub leicht höher als bei 100 % (siehe Tabelle 6.4), sodass entgegen dem Experiment kein Abfall simuliert werden konnte. Der Betriebspunkt mit 30 % Schub wird hingegen gut getroffen und jener mit 7 % um etwa das Vierfache geringer berechnet. Der Anstieg beim Übergang von 30 % auf 7 % wird nicht vorhergesagt und der experimentelle Verlauf erneut ungenau abgebildet. Dieses Verhalten wird mit dem aPDF-Ansatz besser beschrieben, woraus folgt, dass die Berücksichtigung der Turbulenz-Chemie-Interaktion zu einer Verbesserung in der Rußvorhersage führt.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt ein Modell zur Vorhersage der Rußbildung in Flugtriebwerken unter realen Betriebsbedingungen vor. Dieses Modell wurde in den industriellen CFD-Code PRECISE-UNS implementiert und soll künftig die Entwicklung schadstoffarmer Flugtriebwerke unterstützen.

Das Modell erfordert die Verwendung detaillierter Chemie zur Beschreibung der Reaktionskinetik. Aus diesem Grund wurde ein entsprechender FRC-Löser implementiert und über ein lokales Zeitschrittverfahren an den Strömungslöser von PRECISE-UNS gekoppelt. Der Lösungsalgorithmus nutzt dabei das BDF-Verfahren zweiter Ordnung mit einer automatischen Steuerung der Zeitschrittweite. Diese Methode hat sich hinsichtlich der Rechenzeit als äußerst effektiv erwiesen. Der Chemielöser wurde um den aPDF-Ansatz erweitert, sodass der Einfluss turbulenter Temperaturfluktuationen auf die Reaktionskinetik und die Wärmestrahlung berücksichtigt werden kann.

Der Modellierungsansatz für die Rußbildung orientiert sich an vorangegangenen Arbeiten [12, 38] und unterteilt den Bildungsprozess in die Gasphasen-, PAH- und Rußchemie. Die Gasphase wird über einen detaillierten Reaktionsmechanismus beschrieben, der hauptsächlich aus der Arbeit von Slavinskaya et al. [182] abgeleitet wurde, jedoch auch wichtige Beiträge aus weiteren Veröffentlichungen [4, 12, 35, 151, 175, 184] enthält. Bei der Entwicklung des Mechanismus wurde viel Sorgfalt darauf verwendet, dass er zum einen die Verbrennung verschiedener Brennstoffe genau beschreibt, zum anderen jedoch in ausreichend reduzierter Form für CFD-Simulationen vorliegt. Ein Mechanismus mit 114 Spezies und 850 Reaktionen erzielt hierbei einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Recheneffizienz. Die PAH-Chemie wird mit einem sektionalen Ansatz und die Rußchemie mit einem 2-Gleichungsmodell beschrieben. Beide Modelle berücksichtigen die Bildung, das Wachstum, die Kollisionen und die Oxidation der einzelnen PAH-Klassen bzw. Rußpartikel. Wichtige Neuerungen in der PAH-Chemie sind der detaillierte PAH-Bildungsmechanismus, der entgegen dem Vorgängermodell [12] auch die Elementerhaltung berücksichtigt, sowie die reversible Behandlung des HACA-Mechanismus, die zu einer besseren Rußvorhersage im technisch relevanten Hochtemperaturbereich führt. Hinsichtlich der Rußchemie sind die Berücksichtigung der längerkettigen Polyine C_4H_2 , C_6H_2 , ..., $C_{12}H_2$ im HACA-Mechanismus sowie die Anpassung der Oxidationsrate nennenswerte Weiterentwicklungen. Während erstere Maßnahme die Modellierung des Rußwachstums im oberen Temperaturbereich ermöglicht, korrigiert letztere die Rußoxidation im unteren Bereich und verzögert auf diese Weise den Abbau von Ruß. Infolge dieser Neuerungen war eine Korrektur aller weiteren Reaktionsraten in der PAH- und Rußchemie erforderlich. Hierzu wurde ein fester Satz an Modellparametern festgelegt, der in allen Simulationen der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam. Auf diese Weise wird die allgemeine Anwendbarkeit des Modells sichergestellt und die Anpassung an einzelne Testfälle vermieden.

Die Modellvalidierung erfolgte zunächst an zahlreichen Stoßrohrexperimenten. Hierbei stand die

Vorhersage der Reaktionskinetik und der Rußbildung für verschiedene kurz- und langkettige, aromatische sowie reale Brennstoffe im Vordergrund. Die Betriebsbedingungen umfassten einen weiten Temperatur- und Druckbereich, aber auch unterschiedliche Brennstoffkonzentrationen und Äquivalenzverhältnisse. Leider ist die Untersuchung der Rußoxidation anhand solcher Testfälle nicht möglich, weil diese für hohe Äquivalenzverhältnisse eine untergeordnete Rolle spielt oder aufgrund der Vormischung keine Rußbildung auftritt. Es wurde gezeigt, dass eine direkte Wechselwirkung zwischen Gasphasen- und Rußchemie besteht und diese zu Fehlern in den berechneten Verläufen der Spezies C_2H_2 führen kann. Solche Fehler lassen sich künftig nur durch eine kombinierte Entwicklung von Reaktionskinetik und Rußmodell vermeiden. Außerdem wurde der Abbau der aromatischen Brennstoffe leicht verzögert beschrieben, weshalb der Reaktionsmechanismus diesbezüglich überarbeitet werden sollte. Trotz dieser Abweichungen erzielte das Modell für alle Testfälle eine sehr gute Übereinstimmung mit den jeweiligen Messwerten. Vor allem wurden die experimentellen Tendenzen in der Rußbildung bei einer Variation unterschiedlicher Einflussgrößen gut abgebildet, sodass die brennstoffflexible und vielseitige Anwendbarkeit des Modells nachgewiesen wurde. Dies sei insbesondere für den technisch relevanten Brennstoff Jet A1 hervorgehoben. Zudem wurde der Einfluss des reversiblen PAH-Wachstums und des Rußwachstums durch Polyine untersucht. Während die erste Neuentwicklung notwendig war, um den Abfall in der Rußertragsverteilung zu modellieren, wurde die Breite dieser Verteilung nur durch die letzt genannte Neuerung genau wiedergegeben. Auf diese Weise wurde die Bedeutung beider Neuentwicklungen für eine genaue Rußvorhersage demonstriert.

Die weitere Modellvalidierung wurde an laminaren rotationssymmetrischen Diffusionsflammen durchgeführt, bei denen neben der Reaktionskinetik auch Mischungsvorgänge und Strahlungsverluste wichtig sind. Dabei wurden die Brennstoffe C_2H_4 , $nC_{10}H_{22}$ und Jet A1 untersucht. Ähnlich zur vorangegangenen Validierung an Stoßrohrexperimenten sagte das Modell auch hier Wechselwirkungen zwischen Gasphasen- und Rußchemie voraus, die die berechnete Konzentration der Spezies C_2H_2 verfälschten. Weiterhin wurde in den C_2H_4 - und $nC_{10}H_{22}$ -Flammen eine erhöhte Rußkonzentration in Brennernähe beobachtet. Zusätzliche Untersuchungen zeigten, dass dieser Effekt vom zu schnell ablaufenden HACA-Mechanismus im PAH-Modell hervorgerufen wird und zu einer verfrühten Rußbildung führt. Eine sinnvolle Weiterentwicklung wäre daher die Verzögerung des entsprechenden Mechanismus. Trotz dieser Modellunsicherheiten wurde insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment in den Verläufen der Spezies- und Rußkonzentrationen erzielt. So konnte dank der verbesserten Modellierung der Rußoxidation das nicht-rauchende und rauchende Verhalten der C_2H_4 -Flammen gut abgebildet werden. Zudem wurde der Einfluss der Wärmestrahlung auf die Rußoxidation demonstriert und die Bedeutung des Strahlungsmodells hervorgehoben. Die Simulation der Jet A1-Flamme sagte die gemessenen Spezies- und Rußkonzentrationen ebenfalls sehr gut vorher. Letztere waren jedoch in größerer Entfernung zum Brenner geringer als im Experiment. Da die Ursache hierfür im aromatischen Anteil des Jet A1-Modells liegen könnte, wurde dieser Einfluss auch untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass die Berücksichtigung größerer PAHs in der Formulierung von Jet A1 die Rußvorhersage in größerem Abstand zum Brenner verbessern kann. Diesem Zusammenhang kann in künftigen Arbeiten genauer nachgegangen werden, indem die erste Klasse im PAH-Modell mit einem detaillierten Reaktionsmechanismus aufgelöst wird. Dies

hätte jedoch einen wesentlich höheren Rechenaufwand zur Folge.

Abschließend wurde das Rußmodell für die Simulation der Brennkammer des Rolls-Royce BR700-Triebwerks eingesetzt. Besonders herausfordernd waren hierbei die realen Betriebsbedingungen, die hohe Temperaturen, Drücke und Geschwindigkeiten mit unterschiedlichen lokalen Zusammensetzungen vereinen. Es wurden die vier Betriebspunkte *takeoff*, *climb*, *approach* und *taxi* simuliert und die Ergebnisse mit Messwerten der Smoke Number verglichen. Für alle Betriebspunkte fand die Rußbildung unter den fetten Bedingungen im vorderen Segment der Brennkammer statt und die Rußoxidation im mageren hinteren Segment. Die Rußkonzentration war dabei am Austritt um Größenordnungen geringer als in der Bildungszone. Insgesamt wurde der Verlauf der Smoke Number über den verschiedenen Betriebspunkten gut wiedergegeben. Für die Betriebspunkte *takeoff* und *climb* wurde auch eine betragsmäßig gute Übereinstimmung erzielt. Zusätzliche Vergleichsrechnungen mit dem Ansatz der laminaren Chemie zeigten, dass die Berücksichtigung der Turbulenz-Chemie-Interaktion notwendig für eine möglichst genaue Vorhersage der Rußkonzentration ist. Als nachteilig erwies sich die lange Rechendauer mit ca. 150000 CPUh je Betriebspunkt, die es für künftige Auslegungsrechnungen zu reduzieren gilt. Hierzu muss entweder der Modellumfang verringert oder effizientere Lösungsmethoden zur Behandlung der Reaktionskinetik eingesetzt werden. Ein weiterer Nachteil bestand darin, dass als Vergleichswert für die Simulation nur die Smoke Number am Triebwerksaustritt vorliegt. Diese Größe ist recht ungenau und spiegelt nicht die einzelnen Vorgänge im Inneren der Brennkammer wieder. Ein ausführlicher Datensatz mit Messungen der Temperatur- und Rußverteilung wäre hier wünschenswert. Auf diese Weise könnten einzelne Rußmechanismen (z.B. Bildung) unter realen Betriebsbedingungen besser validiert und Modellfehler vermieden werden. Eine genauere Charakterisierung des Sprays könnte zudem bessere Randbedingungen für die Simulation bereitstellen. Die Notwendigkeit hierfür ergibt sich aus der betragsmäßigen Abweichung der Smoke Number in den Betriebspunkten *approach* und *taxi*. Als eine mögliche Ursache für diese Abweichung wurde der mittlere Sauterdurchmesser identifiziert, der kleiner angenommen wurde als in der Literatur und daher zur geringeren Rußbildung führte. Sein Einfluss sollte daher in künftigen Arbeiten näher untersucht werden. Ein realistischer Messwert wäre hierbei besser als Vorgabe für den Sauterdurchmesser geeignet als eine Korrelation aus der Literatur.

A Reaktionsmechanismen

Die vollständigen Reaktionsmechanismen für die Gasphasenchemie und die Bildung der ersten PAH-Klasse werden im folgenden zur Verfügung gestellt. Die Mechanismen liegen im CHEMKIN-Format [88] vor und die Geschwindigkeitskoeffizienten aller Reaktionen sind in den Einheiten [mol, cm, s, K] angegeben. Die Thermodynamik- und Transportdaten sind den Arbeiten von Slavinskaya et al. [182] und Aghsaee et al. [4] zu entnehmen.

A.1 Gasphasenmechanismus

ELEMENTS

H O C N AR NE HE

END

SPECIES

| | | | | | |
|----------|-------------|------------|----------|----------|-----------|
| O2 | O | H | HO2 | OH | H2 |
| H2O2 | H2O | C | CO2 | CO | CH |
| HCO | CH2 | CH2s | CH2O | CH3 | CH3O |
| CH2OH | CH4 | CH3OH | C2 | C2H | HCCO |
| C2H2 | CH2CO | C2H3 | CH2HCO | CH3CO | C2H4 |
| CH3CHO | C2H5 | C2H5O2 | C2H5O | CH2CH2OH | CH3CH2O |
| CH3CHOH | C2H6 | C2H5O2H | C2H5OH | C3H2 | H2CCCH |
| C3H4 | C3H5 | C3H6 | nC3H7 | C3H8 | C4H |
| C4H2 | H2CCCCCH | C4H4 | C4H6 | nC4H7 | C4H8 |
| nC4H9 | nC4H10 | C5H8 | C5H9 | C5H10 | C5H11 |
| aC6H12 | C6H13 | C7H16 | C7H15 | aC7H14 | cC7H14 |
| C7H13 | C7H15O4 | C7H15O2 | C7H15OO | C7H15O | C7H14O3 |
| iC4H7 | iC4H8 | iC4H9 | tC4H9 | iC8H18 | aC8H17 |
| dC8H17 | C8H16 | iC8H16 | nC8H15 | iC8H15 | iC7H15 |
| iC6H13 | NmC10H22 | C10H21m2 | C10H21m3 | C10H21O2 | C10H20OOH |
| C10H20m1 | O2C10H20OOH | OC10H20OOH | C6H | C6H2 | C8H |
| C8H2 | C10H | C10H2 | C12H | C12H2 | C6H11 |
| C6H5O | C6H5OH | C5H5 | C5H6 | A1 | A1m |
| C7H8 | C7H7 | N2 | AR | NE | HE |

END

REACTIONS KELVINS

| | | | |
|---|-----------|------|--------|
| 2O+M=O2+M | 5.400e+13 | 0.00 | -899.7 |
| H2/2.5/ H2O/16.25/ CO/1.88/ CO2/3.75/ AR/0.87/ HE/0.87/ | | | |
| H+O2 (+H2O)=HO2 (+H2O) | 9.020e+12 | 0.20 | 0.0 |
| TROE / 8.000E-01 1.000E-30 1.000e+30 / | | | |

| | | | |
|---|-----------|-------|---------|
| LOW / 3.670e+19 -1.000 0./ | | | |
| H+O2 (+N2)=HO2 (+N2) | 4.660e+12 | 0.44 | 0.0 |
| TROE / 5.000E-01 1.000E-30 1.000e+30 / | | | |
| LOW / 1.750e+19 -1.230 0./ | | | |
| H+O2 (+O2)=HO2 (+O2) | 4.660e+12 | 0.44 | 0.0 |
| TROE / 5.000E-01 1.000E-30 1.000e+30 / | | | |
| LOW / 5.690e+18 -1.090 0./ | | | |
| H+O2 (+AR)=HO2 (+AR) | 4.660e+12 | 0.44 | 0.0 |
| TROE / 5.000E-01 1.000E-30 1.000e+30 / | | | |
| LOW / 7.430e+18 -1.200 0./ | | | |
| H+O2 (+HE)=HO2 (+HE) | 4.660e+12 | 0.44 | 0.0 |
| TROE / 5.000E-01 1.000E-30 1.000e+30 / | | | |
| LOW / 6.130e+18 -1.200 0./ | | | |
| H+O2 (+M)=HO2 (+M) | 4.660e+12 | 0.44 | 0.0 |
| H2/1.5/ O2/0/ H2O/0/ CO2/1.06/ N2/0/ AR/0/ | | | |
| TROE / 5.000E-01 1.000E-30 1.000e+30 / | | | |
| LOW / 1.750e+19 -1.230 0./ | | | |
| O+HO2=O2+OH | 1.630e+13 | 0.00 | -224.0 |
| H+HO2=2OH | 4.000e+14 | 0.00 | 700.0 |
| H+O+M=OH+M | 7.730e+18 | -1.00 | 0.0 |
| H2/2.5/ CH4/7.5/ C2H6/7.5/ H2O/16.25/ CO/1.88/ CO2/3.75/ | | | |
| AR/0.87/ HE/0.87/ | | | |
| H+O2=OH+O | 1.900e+14 | -0.10 | 7560.0 |
| H+HO2=H2+O2 | 2.000e+14 | 0.00 | 1030.0 |
| H2+O=OH+H | 8.790e+14 | 0.00 | 9650.0 |
| DUPLICATE | | | |
| H2+O=OH+H | 3.820e+12 | 0.00 | 4000.0 |
| DUPLICATE | | | |
| 2H+M=H2+M | 7.470e+17 | -1.00 | 0.0 |
| H2/0/ H2O/0/ CO/1.88/ CO2/3.75/ H/0/ N2/0/ AR/0/ HE/0.87/ | | | |
| 3H=H2+H | 3.200e+15 | 0.00 | 0.0 |
| 2H+N2=H2+N2 | 5.400e+18 | -1.30 | 0.0 |
| 2H+H2=2H2 | 1.000e+17 | -0.60 | 0.0 |
| 2H+AR=H2+AR | 6.530e+17 | -1.00 | 0.0 |
| H2+O2=2OH | 2.400e+13 | 0.47 | 35121.0 |
| 2HO2=H2O2+O2 | 1.320e+11 | 0.00 | -820.3 |
| DUPLICATE | | | |
| 2HO2=H2O2+O2 | 4.220e+14 | 0.00 | 6030.8 |
| DUPLICATE | | | |
| H2O2+O=OH+HO2 | 8.430e+11 | 0.00 | 2000.0 |
| H2O2+H=HO2+H2 | 1.690e+12 | 0.00 | 1889.6 |
| 2OH (+M)=H2O2 (+M) | 7.230e+13 | -0.37 | 0.0 |
| CH4/3/ C2H4/3/ O2/0.4/ H2O/6.5/ CO/0.75/ CO2/1.5/ AR/0.2/ | | | |
| TROE / 1.000e+00 1.000e+00 1.000e+00 1.040e+03 / | | | |

| | | | |
|---|-----------|-------|---------|
| LOW / 5.530e+19 - .760 0. / | | | |
| H2O2+OH=H2O+HO2 | 1.930e+12 | 0.00 | 215.0 |
| DUPLICATE | | | |
| H2O2+OH=H2O+HO2 | 1.640e+18 | 0.00 | 14800.0 |
| DUPLICATE | | | |
| OH+HO2=H2O+O2 | 2.890e+13 | 0.00 | -250.0 |
| DUPLICATE | | | |
| OH+HO2=H2O+O2 | 9.270e+15 | 0.00 | 8810.0 |
| DUPLICATE | | | |
| 2OH=O+H2O | 3.350e+04 | 2.42 | -970.0 |
| H2O2+H=OH+H2O | 1.020e+13 | 0.00 | 1800.6 |
| H+HO2=H2O+O | 1.440e+12 | 0.00 | 0.0 |
| H+OH (+AR) =H2O (+AR) | 2.511e+13 | 0.23 | -57.5 |
| TROE / 2.800E-01 1.000e+33 1.000e+33 / | | | |
| LOW / 3.114e+20 -1.510 185. / | | | |
| H+OH (+M) =H2O (+M) | 2.511e+13 | 0.23 | -57.5 |
| H2/2.5/ H2O/16.39/ CO/1.88/ CO2/3.75/ AR/0/ HE/0.87/ | | | |
| TROE / 2.700E-01 1.000e+33 1.000e+33 / | | | |
| LOW / 4.533e+21 -1.810 251. / | | | |
| DUPLICATE | | | |
| OH+H2=H2O+H | 2.160e+08 | 1.52 | 1740.0 |
| 2H+H2O=H2+H2O | 1.000e+19 | -1.00 | 0.0 |
| C+OH=CO+H | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| O2+C=CO+O | 1.200e+14 | 0.00 | 2009.9 |
| CO+HO2=CO2+OH | 3.200e+05 | 2.18 | 9030.0 |
| CO+O+M=CO2+M | 6.170e+14 | 0.00 | 1510.7 |
| H2/2.5/ CH4/3/ C2H6/3/ H2O/16.25/ CO/1.87/ CO2/3.75/ AR/0.87/ | | | |
| HE/0.87/ | | | |
| CO+OH=CO2+H | 1.010e+11 | 0.00 | 30.0 |
| DUPLICATE | | | |
| CO+OH=CO2+H | 9.030e+11 | 0.00 | 2300.0 |
| DUPLICATE | | | |
| CO+OH=CO2+H | 1.010e+13 | 0.00 | 8050.0 |
| DUPLICATE | | | |
| O2+CO=CO2+O | 1.260e+13 | 0.00 | 23682.9 |
| H+CH=C+H2 | 8.430e+12 | 0.00 | 0.0 |
| CH+O=CO+H | 3.970e+13 | 0.00 | 0.0 |
| O2+CH=CO2+H | 1.660e+13 | 0.00 | 0.0 |
| O2+CH=CO+OH | 1.660e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH+OH=HCO+H | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CO2+CH=HCO+CO | 3.430e+12 | 0.00 | 345.2 |
| HCO+M=H+CO+M | 4.500e+13 | 0.00 | 7930.0 |
| H2/2.5/ H2O/16.25/ CO/1.87/ CO2/3.75/ AR/0.87/ HE/0.87/ | | | |
| HCO+HO2=CO2+OH+H | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |

| | | | |
|--|-----------|-------|---------|
| HCO+OH=H2O+CO | 1.020e+14 | 0.00 | 0.0 |
| HCO+O=CO2+H | 3.010e+13 | 0.00 | 0.0 |
| HCO+O=CO+OH | 3.010e+13 | 0.00 | 0.0 |
| HCO+H=CO+H2 | 9.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| HCO+O2=OH+CO2 | 1.350e+10 | 0.68 | -236.0 |
| HCO+O2=HO2+CO | 1.350e+10 | 0.68 | -236.0 |
| CH2+O=CO+H2 | 4.800e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2+O=CO+2H | 7.200e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H+CH2=CH+H2 | 6.020e+12 | 0.00 | -899.7 |
| O2+CH2=CO+H2O | 1.480e+12 | 0.00 | 750.5 |
| O2+CH2=CO+OH+H | 8.150e+12 | 0.00 | 750.5 |
| O2+CH2=CO2+2H | 5.430e+12 | 0.00 | 750.5 |
| O2+CH2=CO2+H2 | 5.430e+12 | 0.00 | 750.5 |
| CH2s+M=CH2+M | 1.510e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH4/0.48/ C2H2/3.2/ C2H4/1.6/ C2H6/1.44/ O2/0.4/ H2O/6.5/ CO/0.75/ CO2/1.5/ AR/0.2/ | | | |
| H+CH2s=CH2+H | 2.000e+14 | 0.00 | 0.0 |
| O2+CH2s=CO+OH+H | 3.130e+13 | 0.00 | 0.0 |
| 2HCO=CH2O+CO | 3.010e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2+OH=CH2O+H | 1.810e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2O+M=H2+CO+M | 3.260e+36 | -5.54 | 48662.5 |
| CH4/3/ C2H6/3/ O2/0.4/ H2O/6.5/ CO/0.75/ CO2/1.5/ AR/0.2/ | | | |
| CH2O+M=HCO+H+M | 1.400e+36 | -5.54 | 48662.5 |
| CH4/3/ C2H6/3/ O2/0.4/ H2O/6.5/ CO/0.75/ CO2/1.5/ AR/0.2/ | | | |
| CH2O+HO2=H2O2+HCO | 3.010e+12 | 0.00 | 6580.5 |
| CH2O+OH=HCO+H2O | 3.430e+09 | 1.18 | -224.9 |
| CH2O+O=HCO+OH | 4.160e+11 | 0.57 | 1390.4 |
| CH2O+CH=CH2+HCO | 9.640e+13 | 0.00 | -259.8 |
| CH2O+H=HCO+H2 | 1.260e+08 | 1.62 | 1089.7 |
| CO2+CH2=CH2O+CO | 2.350e+10 | 0.00 | 0.0 |
| O2+CH2=CH2O+O | 4.200e+12 | 0.00 | 750.5 |
| O2+CH2O=HCO+HO2 | 6.020e+13 | 0.00 | 20460.7 |
| CH3+H=CH2+H2 | 7.000e+13 | 0.00 | 7500.0 |
| CH3+M=CH2+H+M | 2.910e+16 | 0.00 | 45602.6 |
| CH4/3/ C2H6/3/ O2/0.4/ H2O/6.5/ CO/0.75/ CO2/1.5/ AR/0.4/ | | | |
| CH3+OH=CH2s+H2O | 5.630e+13 | 0.00 | 1400.0 |
| CH3+O=CH2O+H | 8.430e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2+HCO=CH3+CO | 1.810e+13 | 0.00 | 0.0 |
| O2+CH3=CH2O+OH | 3.310e+11 | 0.00 | 4500.8 |
| H2+CH2s=CH3+H | 7.230e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3O+CO=CH3+CO2 | 1.570e+13 | 0.00 | 5940.0 |
| CH3O+HO2=CH2O+H2O2 | 3.010e+11 | 0.00 | 0.0 |
| CH3O+H=CH2s+H2O | 2.620e+14 | -0.20 | 535.0 |
| CH2O+H (+M) =CH3O (+M) | 1.080e+11 | 0.50 | 1300.0 |

| | | | |
|---|-----------|-------|---------|
| H2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ H2O/6/ CO/1.5/ CO2/2/ | | | |
| TROE / 7.580E-01 9.400e+01 1.555e+03 4.200e+03 / | | | |
| LOW / 2.200e+30 -4.800 2780./ | | | |
| CH3+OH=CH3O+H | 5.700e+12 | -0.23 | 6900.0 |
| CH3+O2=CH3O+O | 8.600e+12 | 0.00 | 13800.0 |
| OH+CH3O=CH2O+H2O | 1.810e+13 | 0.00 | 0.0 |
| O+CH3O=CH2O+OH | 1.810e+12 | 0.00 | 0.0 |
| CH3+HO2=CH3O+OH | 1.800e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H+CH3O=CH2O+H2 | 1.810e+13 | 0.00 | 0.0 |
| O2+CH3O=CH2O+HO2 | 2.170e+10 | 0.00 | 880.4 |
| CH2OH+HCO=2CH2O | 1.800e+14 | 0.00 | 0.0 |
| CH2OH+CH2=CH2O+CH3 | 1.200e+12 | 0.00 | 0.0 |
| CH2OH+H=CH2s+H2O | 3.280e+13 | -0.10 | 305.0 |
| CH3O+H=H+CH2OH | 4.150e+07 | 1.60 | 812.0 |
| CH2O+H (+M)=CH2OH (+M) | 5.400e+11 | 0.50 | 1800.0 |
| H2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ H2O/6/ CO/1.5/ CO2/2/ | | | |
| TROE / 7.187E-01 1.030e+02 1.291e+03 4.160e+03 / | | | |
| LOW / 1.270e+32 -4.820 3265./ | | | |
| OH+CH2OH=CH2O+H2O | 2.410e+13 | 0.00 | 0.0 |
| O+CH2OH=CH2O+OH | 9.030e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H+CH2OH=CH2O+H2 | 3.080e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H+CH2OH=CH3+OH | 1.020e+13 | 0.00 | 0.0 |
| O2+CH2OH=CH2O+HO2 | 1.570e+15 | -1.00 | 0.0 |
| CH3O+CH3=CH2O+CH4 | 2.410e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2OH+CH3=CH2O+CH4 | 1.400e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH4+HO2=CH3+H2O2 | 4.480e+12 | 0.00 | 12615.0 |
| H+CH3 (+M)=CH4 (+M) | 1.400e+16 | -0.50 | 263.0 |
| CH4/3/ C2H6/3/ O2/0.4/ H2O/6.5/ CO/0.75/ CO2/1.5/ AR/0.2/ | | | |
| TROE / 7.830E-01 7.400e+01 2.941e+03 6.964e+03 / | | | |
| LOW / 2.470e+33 -4.760 1220./ | | | |
| CH3+HCO=CH4+CO | 1.200e+14 | 0.00 | 0.0 |
| CH2O+CH3=CH4+HCO | 7.830e-08 | 6.10 | 989.9 |
| CH4+OH=CH3+H2O | 1.570e+07 | 1.83 | 1400.0 |
| CH4+O=CH3+OH | 7.230e+08 | 1.56 | 4269.9 |
| CH4+CH2s=2CH3 | 7.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH4+CH2=2CH3 | 4.300e+12 | 0.00 | 5051.7 |
| CH4+H=CH3+H2 | 6.600e+08 | 1.60 | 5420.0 |
| CH4+C=CH+CH3 | 5.000e+13 | 0.00 | 12085.6 |
| CH4+O2=CH3+HO2 | 3.970e+13 | 0.00 | 28631.2 |
| CH3OH+O=CH3O+OH | 1.000e+13 | 0.00 | 2356.4 |
| CH3OH+O=CH2OH+OH | 3.880e+05 | 2.50 | 1551.7 |
| CH3OH+M=CH2s+H2O+M | 7.000e+15 | 0.00 | 33437.9 |
| CH2OH+CH3O=CH3OH+CH2O | 2.400e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2OH+CH2O=CH3OH+HCO | 5.500e+03 | 2.80 | 2950.0 |

| | | | |
|--|-----------|------|--------|
| CH ₂ OH+HCO=CH ₃ OH+CO | 1.200e+14 | 0.00 | 0.0 |
| 2CH ₂ OH=CH ₃ OH+CH ₂ O | 4.800e+12 | 0.00 | 0.0 |
| CH ₃ O+CH ₂ O=CH ₃ OH+HCO | 1.100e+11 | 0.00 | 1500.0 |
| 2CH ₃ O=CH ₃ OH+CH ₂ O | 6.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH ₃ O+HCO=CH ₃ OH+CO | 1.100e+11 | 0.00 | 1500.0 |
| CH ₃ OH+CH ₃ =CH ₃ O+CH ₄ | 1.000e+01 | 3.45 | 4020.0 |
| CH ₃ OH+CH ₃ =CH ₂ OH+CH ₄ | 2.000e+01 | 3.45 | 4020.0 |
| CH ₃ OH+CH ₂ =CH ₃ O+CH ₃ | 1.440e+01 | 3.10 | 3450.0 |
| CH ₃ OH+CH ₂ =CH ₂ OH+CH ₃ | 3.190e+01 | 3.20 | 3600.0 |
| CH ₃ OH+CH ₂ S=CH ₂ OH+CH ₃ | 1.200e+12 | 0.00 | 0.0 |
| CH ₃ OH+OH=CH ₃ O+H ₂ O | 1.100e+06 | 1.92 | -144.0 |
| CH ₃ OH+OH=CH ₂ OH+H ₂ O | 5.100e+06 | 1.92 | -144.0 |
| CH ₃ OH+H=CH ₃ O+H ₂ | 1.700e+09 | 1.24 | 2260.0 |
| CH ₃ OH+H=CH ₂ OH+H ₂ | 1.700e+09 | 1.24 | 2260.0 |
| CH ₃ O+H (+M) =CH ₃ OH (+M) | 2.430e+12 | 0.50 | 25.0 |
| H ₂ /2/ CH ₄ /2/ C ₂ H ₆ /3/ H ₂ O/6/ CO/1.5/ CO ₂ /2/ | | | |
| TROE / 7.000E-01 1.000e+02 9.000e+04 1.000e+04 / | | | |
| LOW / 4.660e+41 -7.440 14080./ | | | |
| CH ₂ OH+H (+M) =CH ₃ OH (+M) | 1.060e+12 | 0.50 | 43.0 |
| H ₂ /2/ CH ₄ /2/ C ₂ H ₆ /3/ H ₂ O/6/ CO/1.5/ CO ₂ /2/ | | | |
| TROE / 6.100E-01 1.000e+02 9.000e+04 1.000e+04 / | | | |
| LOW / 4.360e+31 -4.650 2540./ | | | |
| CH ₃ +OH (+M) =CH ₃ OH (+M) | 6.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H ₂ /2/ CH ₄ /2/ C ₂ H ₆ /3/ H ₂ O/6/ CO/1.5/ CO ₂ /2/ | | | |
| TROE / 8.200E-01 2.000e+02 1.438e+03 / | | | |
| LOW / 1.595e+44 -8.200 0./ | | | |
| C ₂ H+H=C ₂ +H ₂ | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C ₂ H+OH=CH ₂ +CO | 1.810e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C ₂ H+O=CH+CO | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C+CH ₂ =C ₂ H+H | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| O ₂ +C ₂ H=CO ₂ +CH | 9.050e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C ₂ H+OH=HCCO+H | 2.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH ₂ +HCCO=C ₂ H+CH ₂ O | 1.000e+13 | 0.00 | 1006.7 |
| H+HCCO=CH ₂ +CO | 1.510e+14 | 0.00 | 0.0 |
| O ₂ +C ₂ H=HCCO+O | 9.050e+12 | 0.00 | 0.0 |
| CO+CH=HCCO | 2.770e+11 | 0.00 | -860.0 |
| HCCO+O=H+2CO | 9.640e+13 | 0.00 | 0.0 |
| HCCO+OH=CH ₂ O+CO | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| HCCO+OH=2HCO | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| HCCO+O ₂ =CO ₂ +CO+H | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| HCCO+O ₂ =CO ₂ +HCO | 1.630e+12 | 0.00 | 430.0 |
| HCCO+O ₂ =HCO+CO+O | 1.630e+12 | 0.00 | 430.0 |
| HCCO+O ₂ =2CO+OH | 1.630e+12 | 0.00 | 430.6 |
| C ₂ H ₂ +O=HCCO+H | 4.800e+08 | 1.40 | 1110.0 |

| | | | |
|---|-----------|-------|---------|
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{CO}$ | 1.170e+09 | 1.40 | 1110.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$ | 4.000e+15 | -0.54 | 22514.0 |
| $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$ | 4.800e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$ | 1.200e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$ | 6.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{OH}$ | 6.090e+09 | 0.00 | 3974.0 |
| $2\text{HCCO} = \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $2\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$ | 1.080e+14 | 0.00 | 400.5 |
| $2\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ | 1.200e+13 | 0.00 | 400.5 |
| $\text{CH} + \text{HCCO} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$ | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH} + \text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ | 4.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$ | 1.140e+17 | 0.00 | 53764.7 |
| $\text{CH}_4/3/ \text{C}_2\text{H}_6/3/ \text{O}_2/0.4/ \text{H}_2\text{O}/6.5/ \text{CO}/0.75/ \text{CO}_2/1.5/ \text{AR}/0.35/$ | | | |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ | 6.000e+13 | 0.00 | 6499.9 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{CO}$ | 1.200e+12 | 0.00 | -260.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH} = \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_2$ | 2.110e+14 | 0.00 | -61.3 |
| $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ | 1.080e+13 | 0.00 | 1089.7 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H} + \text{HO}_2$ | 1.200e+13 | 0.00 | 37527.1 |
| $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H} = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$ | 1.810e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2$ | 1.000e+08 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$ | 2.192e-04 | 4.50 | -500.0 |
| $\text{CH}_2\text{CO} + \text{M} = \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{M}$ | 6.570e+15 | 0.00 | 28990.9 |
| $\text{CH}_4/3/ \text{C}_2\text{H}_6/3/ \text{O}_2/0.4/ \text{H}_2\text{O}/6.5/ \text{CO}/0.75/ \text{CO}_2/1.5/ \text{AR}/0.2/$ | | | |
| $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$ | 4.680e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$ | 2.520e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = 2\text{HCO}$ | 2.520e+11 | 0.00 | 679.6 |
| $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = \text{HCO} + \text{H} + \text{CO}$ | 2.520e+11 | 0.00 | 679.6 |
| $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$ | 4.580e+11 | 0.00 | 679.6 |
| $\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{CO}_2$ | 1.330e+12 | 0.00 | 679.6 |
| $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CO}$ | 1.810e+13 | 0.00 | 1699.5 |
| $\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$ | 7.200e+11 | 0.00 | 4500.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$ | 3.920e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{CO} + \text{OH}$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$ | 8.000e+12 | 0.00 | -125.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$ | 1.120e+14 | -0.83 | 1278.6 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 5.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} = \text{CO} + \text{CH}_3$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 = 2\text{C}_2\text{H}_2$ | 1.900e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH}_2 + \text{HCCO} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$ | 1.810e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{CH} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ | 4.220e+13 | 0.00 | 0.0 |

| | | | |
|--|-----------|-------|---------|
| C2H3 (+M) = C2H2 + H (+M) | 7.800e+08 | 1.62 | 18614.3 |
| H2/1.0/ C2H2/3.0/ AR/0.35/ NE/0.35/ TROE/0.35 0.0 0.0 0.0/ LOW/3.240E+27 -3.400 17985.30/ | | | |
| C2H3+O2=CH2HCO+O | 7.000e+13 | -0.61 | 2631.5 |
| CH2HCO+CH=C2H3+HCO | 1.000e+14 | 0.00 | 0.0 |
| CH2HCO+OH=CH2OH+HCO | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2HCO+OH=CH2CO+H2O | 2.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2HCO+O=CH2O+HCO | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2HCO+H=CH3+HCO | 1.000e+14 | 0.00 | 0.0 |
| CH2HCO+O2=CH2O+OH+CO | 2.200e+11 | 0.00 | 750.0 |
| CH2HCO+M=CH3+CO+M | 2.000e+16 | 0.00 | 21000.0 |
| H2/2/ H2O/5/ CO/2/ CO2/3/ | | | |
| CH2HCO+H=CH3CO+H | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2HCO=CH3CO | 1.000e+16 | 0.00 | 22143.4 |
| CH3CO (+M) = CH3 + CO (+M) | 2.800e+13 | 0.00 | 8550.0 |
| H2/2/ H2O/5/ CO/2/ CO2/3/ TROE / 5.000E-01 1.000E-30 1.000e+30 / LOW / 2.100e+15 .000 7000./ | | | |
| CH3CO+OH=CH2CO+H2O | 1.200e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CO+O=CH2CO+OH | 4.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CO+O=CH3+CO2 | 1.500e+14 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CO+H=CH2CO+H2 | 1.200e+14 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CO+H=CH3+HCO | 2.100e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C2H4+OH=CH2O+CH3 | 7.000e+12 | 0.00 | 2990.8 |
| CH3O+C2H3=CH2O+C2H4 | 2.410e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2OH+C2H3=CH2O+C2H4 | 4.200e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2OH+CH2=C2H4+OH | 2.400e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3OH+C2H3=CH3O+C2H4 | 1.440e+01 | 3.10 | 3450.0 |
| CH3OH+C2H3=CH2OH+C2H4 | 3.190e+01 | 3.20 | 3600.0 |
| C2H4+OH=C2H3+H2O | 5.000e+05 | 2.53 | 2235.9 |
| C2H4+H=C2H3+H2 | 2.350e+02 | 3.63 | 5670.0 |
| C2H4+O2=C2H3+HO2 | 4.200e+13 | 0.00 | 28800.0 |
| C2H4+O2=CH2HCO+OH | 2.000e+08 | 1.50 | 18500.0 |
| C2H3+HCO=C2H4+CO | 2.500e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C2H3+H2O2=C2H4+HO2 | 1.210e+10 | 0.00 | -297.0 |
| C2H3+CH2O=C2H4+HCO | 5.420e+03 | 2.81 | 2931.0 |
| 2C2H3=C2H2+C2H4 | 1.500e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2HCO+CH2=C2H4+HCO | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2+CH3=C2H4+H | 4.220e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C2H4+M=C2H3+H+M | 7.400e+17 | 0.00 | 48603.6 |
| CH4/3/ C2H6/3/ O2/0.4/ H2O/6.5/ CO/0.75/ CO2/1.5/ AR/0.2/ | | | |
| C2H4 (+M) = H2 + C2H2 (+M) | 8.000e+12 | 0.44 | 43664.3 |
| H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ | | | |

| | | | |
|--|-----------|-------|---------|
| AR/0.70/ | | | |
| TROE / 7.3450e-01 1.8000e+02 1.0350e+03 5.4170e+03 / | | | |
| LOW / 1.580e+51 -9.3000 49214.814 / | | | |
| C2H4+O=CH2CO+H2 | 6.800e+05 | 1.88 | 90.2 |
| C2H4+O=CH3+HCO | 8.130e+06 | 1.88 | 90.2 |
| C2H4+O=H+CH2HCO | 4.740e+06 | 1.88 | 90.2 |
| CH3+C2H4=C2H3+CH4 | 2.270e+05 | 2.00 | 4629.6 |
| CH4+CH=C2H4+H | 3.010e+13 | 0.00 | -199.7 |
| C2H4+OH=CH3CHO+H | 7.000e+12 | 0.00 | 2990.8 |
| CH3CHO+HO2=CH2HCO+H2O2 | 2.320e+11 | 0.40 | 7498.7 |
| CH3CHO+CH3=CH2HCO+CH4 | 2.450e+01 | 3.10 | 2883.7 |
| CH3CHO+H=CH2HCO+H2 | 1.850e+12 | 0.40 | 2697.5 |
| CH3CHO+O=CH2HCO+OH | 3.720e+13 | -0.20 | 1791.7 |
| CH3CHO+OH=CH2HCO+H2O | 3.370e+11 | 0.00 | -312.0 |
| CH3CHO=CH3+HCO | 7.100e+15 | 0.00 | 40640.0 |
| CH3CHO+O2=CH3CO+HO2 | 3.000e+13 | 0.00 | 19500.0 |
| CH3CHO+O=CH3CO+OH | 5.800e+12 | 0.00 | 900.0 |
| CH3CHO+OH=CH3CO+H2O | 2.300e+10 | 0.73 | -555.0 |
| CH3CHO+CH3=CH4+CH3CO | 2.010e-06 | 5.60 | 1230.0 |
| CH3CHO+HO2=H2O2+CH3CO | 3.010e+12 | 0.00 | 6000.0 |
| CH3CHO+H=H2+CH3CO | 4.100e+09 | 1.16 | 2210.0 |
| CH2OH+C2H5=CH3OH+C2H4 | 2.400e+12 | 0.00 | 0.0 |
| CH2HCO+CH3=C2H5+HCO | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C2H5+O=CH2O+CH3 | 6.620e+13 | 0.00 | 0.0 |
| 2CH3=C2H5+H | 6.840e+12 | 0.10 | 5334.1 |
| O2+C2H5=C2H4+HO2 | 1.020e+10 | 0.00 | -1100.5 |
| C2H4+H (+M) =C2H5 (+M) | 3.970e+09 | 1.28 | 649.5 |
| CH4/3/ C2H6/3/ O2/0.4/ H2O/6.5/ CO/0.75/ CO2/1.5/ AR/0.35/ | | | |
| TROE / 7.600E-01 4.000e+01 1.025e+03 / | | | |
| LOW / 1.350e+19 .000 380./ | | | |
| C2H5+O2=C2H5O2 | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C2H5O+O2=CH3CHO+HO2 | 1.820e+11 | 0.00 | 468.0 |
| C2H5O=CH3+CH2O | 1.000e+15 | 0.00 | 10900.0 |
| C2H5+HO2=C2H5O+OH | 3.240e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C2H4+OH=CH2CH2OH | 2.410e+11 | 0.00 | -1197.8 |
| CH3CH2O+OH=CH3CHO+H2O | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CH2O+H=C2H4+H2O | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CH2O+H=CH3+CH2OH | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CH2O+CO=C2H5+CO2 | 4.680e+02 | 3.20 | 2707.6 |
| CH3CH2O+O2=CH3CHO+HO2 | 4.000e+10 | 0.00 | 553.6 |
| CH3CH2O+M=CH3+CH2O+M | 1.600e+14 | -0.22 | 13700.8 |
| CH3CH2O+M=CH3CHO+H+M | 4.000e+06 | 1.42 | 10300.6 |
| C2H5+HO2=CH3CH2O+OH | 4.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CHOH+M=CH3CHO+H+M | 1.000e+14 | 0.00 | 12581.8 |

| | | | |
|--|-----------|------|---------|
| H2/2/ CH4/2/ H2O/6/ CO/1.5/ CO2/2/ AR/0.7/ | | | |
| CH3CHOH+OH=CH3CHO+H2O | 5.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CHOH+HO2=CH3CHO+2OH | 4.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CHOH+H=CH3+CH2OH | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CHOH+H=C2H4+H2O | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CHOH+O=CH3CHO+OH | 1.000e+14 | 0.00 | 0.0 |
| CH3CHOH+O2=CH3CHO+HO2 | 4.820e+13 | 0.00 | 2526.4 |
| CH3O+C2H5=CH2O+C2H6 | 2.410e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH2OH+C2H5=CH2O+C2H6 | 2.400e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C2H+C2H6=C2H2+C2H5 | 4.060e+12 | 0.28 | -62.0 |
| CH4+CH3=C2H6+H | 3.500e+14 | 0.00 | 20086.0 |
| C2H6+C2H3=C2H4+C2H5 | 1.500e+13 | 0.00 | 5000.0 |
| C2H6+CH2=CH3+C2H5 | 6.500e+12 | 0.00 | 3855.0 |
| C2H6+O2=C2H5+HO2 | 6.000e+13 | 0.00 | 25500.0 |
| 2CH3 (+M) =C2H6 (+M) | 4.500e+13 | 0.00 | 0.0 |

H2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ O2/0.4/ H2O/6/ CO/1.5/ CO2/2/ AR/0.7/

TROE / 6.200E-01 7.300e+01 1.180e+03 /

LOW / 1.200e+41 -7.000 1380./

| | | | |
|---------------------------|-----------|-------|---------|
| C2H6+HO2=H2O2+C2H5 | 1.320e+13 | 0.00 | 10299.5 |
| C2H6+OH=C2H5+H2O | 7.230e+06 | 2.00 | 435.4 |
| C2H6+O=C2H5+OH | 1.000e+09 | 1.50 | 2920.4 |
| C2H6+CH3=C2H5+CH4 | 1.510e-07 | 6.00 | 3043.1 |
| C2H6+CH2s=CH3+C2H5 | 2.400e+14 | 0.00 | 0.0 |
| C2H6+CH=C2H4+CH3 | 1.080e+14 | 0.00 | -132.3 |
| C2H6+H=C2H5+H2 | 1.450e+09 | 1.50 | 3729.8 |
| C2H5O2H=C2H5O+OH | 6.460e+14 | 0.00 | 21700.0 |
| C2H5OH+HO2=CH3CH2O+H2O2 | 3.800e+12 | 0.00 | 12078.5 |
| C2H5OH+HO2=CH2CH2OH+H2O2 | 2.430e+04 | 2.50 | 7951.7 |
| C2H5OH+HO2=CH3CHOH+H2O2 | 8.200e+03 | 2.50 | 5435.3 |
| C2H5OH+CH3=CH3CH2O+CH4 | 1.450e+02 | 3.00 | 3850.0 |
| C2H5OH+CH3=CH3CHOH+CH4 | 7.280e+02 | 3.00 | 4001.0 |
| C2H5OH+CH3=CH2CH2OH+CH4 | 2.190e+02 | 3.20 | 4841.5 |
| C2H5OH+O=CH3CH2O+OH | 1.580e+07 | 2.00 | 2239.6 |
| C2H5OH+O=CH3CHOH+OH | 1.880e+07 | 1.90 | 916.0 |
| C2H5OH+O=CH2CH2OH+OH | 9.410e+07 | 1.70 | 2747.9 |
| C2H5OH+H=CH3CH2O+H2 | 7.500e+06 | 1.60 | 1529.9 |
| C2H5OH+H=CH3CHOH+H2 | 1.290e+07 | 1.60 | 1424.3 |
| C2H5OH+H=CH2CH2OH+H2 | 9.500e+06 | 1.80 | 2566.7 |
| C2H5OH+OH=CH3CH2O+H2O | 1.050e+10 | 0.80 | 360.9 |
| C2H5OH+OH=CH3CHOH+H2O | 3.090e+10 | 0.50 | -191.2 |
| C2H5OH+OH=CH2CH2OH+H2O | 1.810e+11 | 0.40 | 360.9 |
| C2H5OH (+M) =C2H5+OH (+M) | 1.250e+23 | -1.54 | 48341.0 |

H2/2/ H2O/5/ CO/2/ CO2/3/

TROE / 5.000E-01 3.000e+02 9.000e+02 5.000e+03 /

| | | | |
|--|-----------|-------|---------|
| LOW / 3.850e+85 -18.810 57465./ | | | |
| C2H5OH (+M)=C2H4+H2O (+M) | 2.790e+13 | 0.09 | 33068.6 |
| H2O/6/ | | | |
| TROE / 7.000E-01 3.500e+02 8.000e+02 3.800e+03 / | | | |
| LOW / 2.570e+83 -18.850 43226./ | | | |
| C2H5OH (+M)=CH3+CH2OH (+M) | 6.000e+23 | -1.68 | 45304.0 |
| H2/2/ H2O/5/ CO/2/ CO2/3/ | | | |
| TROE / 5.000E-01 2.000e+02 8.900e+02 4.600e+03 / | | | |
| LOW / 2.880e+85 -18.810 57465./ | | | |
| C3H2+OH=C2H2+CO+H | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C3H2+O=C2H+H+CO | 6.800e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C3H2+O2=C2H2+CO2 | 2.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| O2+C3H2=HCO+HCCO | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H2CCCH+OH=HCO+C2H3 | 4.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H2CCCH+H=C3H2+H2 | 5.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| H2CCCH+O=CH2O+C2H | 1.400e+14 | 0.00 | 0.0 |
| H2CCCH+O2=CO+CH3CO | 3.010e+10 | 0.00 | 1443.0 |
| H2CCCH+O2=CO2+C2H3 | 3.010e+10 | 0.00 | 1443.0 |
| 2C2H3=H2CCCH+CH3 | 1.800e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C2H2+HCCO=CO+H2CCCH | 1.000e+11 | 0.00 | 1500.0 |
| C2H2+CH2=H2CCCH+H | 1.200e+13 | 0.00 | 3310.0 |
| CH3+C2H=H2CCCH+H | 2.410e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H2CCCH+OH=C3H2+H2O | 2.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H2CCCH+O=C2H2+CO+H | 1.390e+14 | 0.00 | 0.0 |
| O2+H2CCCH=CH2CO+HCO | 3.010e+10 | 0.00 | 1443.3 |
| C2H2+CH2s=H2CCCH+H | 1.750e+14 | 0.00 | 0.0 |
| C3H4+C2H5=H2CCCH+C2H6 | 2.200e+00 | 3.50 | 3300.0 |
| C3H4+C2H3=H2CCCH+C2H4 | 2.200e+00 | 3.50 | 2350.0 |
| C3H4+C2H=H2CCCH+C2H2 | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C3H4+CH3=H2CCCH+CH4 | 1.800e+12 | 0.00 | 3850.0 |
| C3H4+OH=H2CCCH+H2O | 3.100e+06 | 2.00 | 50.0 |
| C3H4+OH=CH2CO+CH3 | 4.300e+11 | 0.00 | -400.0 |
| C3H4+H=H2CCCH+H2 | 1.500e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C3H4+HO2=H2CCCH+H2O2 | 9.600e+03 | 2.60 | 6800.0 |
| C3H4+H=CH3+C2H2 | 2.000e+13 | 0.00 | 1200.0 |
| C3H4+O=CO+C2H4 | 7.800e+12 | 0.00 | 800.0 |
| C3H4+O=C2H3+HCO | 1.100e-02 | 4.60 | -2122.0 |
| C3H4+O=OH+H2CCCH | 6.000e+10 | 0.70 | 3800.0 |
| C3H4+O=HCCO+CH3 | 7.300e+12 | 0.00 | 1000.0 |
| C3H4+O2=H2CCCH+HO2 | 6.000e+13 | 0.00 | 25500.0 |
| H2CCCH+H (+M)=C3H4 (+M) | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| TROE / 5.000E-01 1.000e+30 1.000e+30 / | | | |
| LOW / 9.000e+15 1.000 0./ | | | |
| C2H3+CH2=C3H4+H | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |

| | | | |
|--|-----------|-------|---------|
| C2H4+CH=C3H4+H | 1.320e+14 | 0.00 | -173.2 |
| C2H2+CH2=C3H4 | 1.200e+13 | 0.00 | 3330.5 |
| C3H5+C2H5=C3H4+C2H6 | 9.640e+11 | 0.00 | -66.2 |
| C3H5+C2H3=C3H4+C2H4 | 2.410e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C3H5+HO2=>C2H3+CH2O+OH | 6.250e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C3H5+HO2=OH+HCO+C2H4 | 5.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C3H5+OH=C3H4+H2O | 6.020e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C3H5+OH=CH2O+C2H4 | 1.500e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C3H5+H=C3H4+H2 | 1.800e+13 | 0.00 | 0.0 |
| CH3+C2H3=C3H5+H | 1.500e+24 | -2.83 | 9369.9 |
| C3H5+O=>C2H4+CO+H | 1.810e+14 | 0.00 | 0.0 |
| C3H5+O=CH2CO+CH3 | 1.800e+14 | 0.00 | 0.0 |
| C3H5+O2=C3H4+HO2 | 1.000e+12 | 0.00 | 11400.0 |
| C3H5+O2=CO+CH2O+CH3 | 4.300e+12 | 0.00 | 9450.0 |
| C3H4+H (+M) =C3H5 (+M) | 4.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| TROE / 8.000E-01 1.000e+15 1.000e+30 / | | | |
| LOW / 3.000e+24 -2.000 0./ | | | |
| C2H2+CH3=C3H5 | 6.060e+11 | 0.28 | 3900.0 |
| C2H3+C2H5=C3H5+CH3 | 3.900e+32 | -5.22 | 9857.0 |
| C3H6+C2H5=C3H5+C2H6 | 1.000e+11 | 0.00 | 4940.0 |
| C3H6+C2H3=C3H5+C2H4 | 3.020e+12 | 0.00 | 7310.0 |
| C3H6+C2H=C3H4+C2H3 | 1.200e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C3H6+CH2=C3H5+CH3 | 7.000e+11 | 0.00 | 3100.0 |
| C3H6+CH3=C3H5+CH4 | 2.210e+00 | 3.50 | 2859.0 |
| C3H6+HO2=C3H5+H2O2 | 9.640e+03 | 2.60 | 7003.0 |
| C3H6+OH=C2H5+CH2O | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C3H6+OH=C3H5+H2O | 3.120e+06 | 2.00 | -151.0 |
| C3H6+H=C2H4+CH3 | 8.000e+21 | -2.39 | 5540.0 |
| C3H6+H=C3H5+H2 | 6.460e+12 | 0.00 | 2223.0 |
| C3H6+O=C2H4+CH2O | 6.760e+04 | 2.56 | -570.0 |
| C3H6+O=C2H5+HCO | 6.760e+04 | 2.56 | -570.0 |
| C3H6+O=C3H5+OH | 1.800e+11 | 0.70 | 2959.2 |
| C3H6+O=CH2CO+CH3+H | 1.200e+08 | 1.65 | 164.6 |
| C3H6+O=CH3+CH3CO | 9.110e+06 | 1.60 | -314.0 |
| C3H6+O2=C3H5+HO2 | 1.080e+03 | 2.50 | 17980.0 |
| C3H6=C2H2+CH4 | 3.500e+12 | 0.00 | 35000.0 |
| C3H6=C3H4+H2 | 4.000e+13 | 0.00 | 40000.0 |
| C3H5+H (+M) =C3H6 (+M) | 1.670e+14 | 0.00 | 0.0 |
| H2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ H2O/6/ CO/1.5/ CO2/2/ AR/0.7/ | | | |
| TROE / 2.000E-02 1.097e+03 1.097e+03 6.860e+03 / | | | |
| LOW / 1.330e+60 -12.000 3003./ | | | |
| CH3+C2H3 (+M) =C3H6 (+M) | 2.500e+13 | 0.00 | 0.0 |
| H2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ H2O/6/ CO/1.5/ CO2/2/ AR/0.7/ | | | |
| TROE / 1.750E-01 1.341e+03 6.000e+04 1.014e+04 / | | | |

| | | | |
|--|-----------|------|---------|
| LOW / 4.270e+58 -11.940 4917./ | | | |
| C3H5+C2H3=C3H6+C2H2 | 4.800e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C3H5+CH2O=C3H6+HCO | 7.200e+07 | 1.80 | 9155.0 |
| 2C3H5=C3H4+C3H6 | 8.430e+10 | 0.00 | -132.0 |
| C3H5+C3H4=H2CCCH+C3H6 | 1.000e+12 | 0.00 | 3850.0 |
| C3H5+C2H5=C2H4+C3H6 | 2.600e+12 | 0.00 | -66.0 |
| C2H4+CH2=C3H6 | 6.600e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C2H4+CH2s=C3H6 | 9.640e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C3H6+H (+M) =nC3H7 (+M) | 1.330e+13 | 0.00 | 1641.0 |
| H2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ H2O/6/ CO/1.5/ CO2/2/ AR/0.7/ | | | |
| TROE / 1.000e+00 1.000e+03 1.310e+03 4.810e+04 / | | | |
| LOW / 6.260e+38 -6.660 3523./ | | | |
| nC3H7+O2=C3H6+HO2 | 9.000e+10 | 0.00 | 0.0 |
| nC3H7=C2H4+CH3 | 1.260e+13 | 0.00 | 15000.0 |
| C3H8+C3H5=nC3H7+C3H6 | 7.940e+11 | 0.00 | 10400.0 |
| C3H8+O2=nC3H7+HO2 | 3.980e+13 | 0.00 | 24000.0 |
| C3H8+CH3=nC3H7+CH4 | 1.100e+15 | 0.00 | 12700.0 |
| C3H8+HO2=nC3H7+H2O2 | 1.120e+13 | 0.00 | 9810.0 |
| C3H8+OH=nC3H7+H2O | 5.750e+08 | 1.40 | 430.0 |
| C3H8+O=nC3H7+OH | 1.900e+04 | 2.68 | 2117.0 |
| C3H8+H=nC3H7+H2 | 1.330e+06 | 2.54 | 3403.0 |
| C3H8=nC3H7+H | 1.580e+16 | 0.00 | 49074.0 |
| C3H8 (+M) =CH3+C2H5 (+M) | 1.100e+17 | 0.00 | 42459.0 |
| H2/2.5/ H2O/12/ CO/1.9/ CO2/3.8/ AR/0.75/ HE/0.75/ | | | |
| TROE / 5.000E-01 1.000e+15 1.000e+30 / | | | |
| LOW / 7.830e+18 .000 32716./ | | | |
| C3H8+C2H5O2=nC3H7+C2H5O2H | 6.030e+12 | 0.00 | 19380.0 |
| 2C2H2=C4H2+H2 | 1.510e+13 | 0.00 | 21350.0 |
| C4H2+OH=C3H2+HCO | 6.680e+12 | 0.00 | -205.7 |
| C4H2+O=C3H2+CO | 7.890e+12 | 0.00 | 678.4 |
| C2H2+C2H=C4H2+H | 9.030e+13 | 0.00 | 0.0 |
| nC4H7+HO2=C4H8+O2 | 6.518e+08 | 0.94 | 62.0 |
| nC4H7+C2H5=C4H8+C2H4 | 5.010e+11 | 0.00 | 0.0 |
| C4H8+M=nC4H7+H+M | 2.000e+17 | 0.00 | 43000.0 |
| C4H8+M=C3H5+CH3+M | 8.000e+18 | 0.00 | 37000.0 |
| C2H3+C2H5=>C4H8 | 9.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C4H8+C3H5=nC4H7+C3H6 | 8.000e+10 | 0.00 | 6522.3 |
| C4H8+H=nC4H7+H2 | 1.000e+14 | 0.00 | 1900.0 |
| C4H8+HO2=nC4H7+H2O2 | 3.000e+11 | 0.00 | 8500.0 |
| C4H8+C2H5=nC4H7+C2H6 | 4.000e+11 | 0.00 | 4025.7 |
| C4H8+CH3=nC4H7+CH4 | 2.000e+12 | 0.00 | 4400.0 |
| C4H8+OH=nC4H7+H2O | 1.000e+13 | 0.00 | 600.0 |
| C4H8+O=nC4H7+OH | 1.000e+05 | 2.56 | -550.0 |
| C4H8=C4H6+H2 | 3.000e+15 | 0.00 | 32500.0 |

| | | | |
|--|-----------|-------|---------|
| $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{nC}_3\text{H}_7$ | 3.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5$ | 2.000e+11 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{O} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4$ | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 + \text{CO}$ | 2.600e+13 | 0.00 | 40.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{O} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{O}$ | 2.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 + \text{CO}$ | 4.000e+10 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{O} = \text{nC}_3\text{H}_7 + \text{HCO}$ | 1.000e+06 | 2.34 | -500.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H} = \text{nC}_4\text{H}_9$ | 2.501e+11 | 0.51 | 1318.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_9 = \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ | 2.300e+14 | 0.00 | 16500.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_9 + \text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_8 + \text{HO}_2$ | 2.000e+12 | 0.00 | 2400.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_9 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$ | 9.000e+13 | 0.00 | 15000.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{CH}_3\text{O} = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{CH}_3\text{OH}$ | 3.000e+11 | 0.00 | 3500.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_5 = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{C}_3\text{H}_6$ | 7.943e+11 | 0.00 | 10250.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_6$ | 1.000e+11 | 0.00 | 6700.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_4$ | 1.000e+12 | 0.00 | 9000.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{CH}_3 = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{CH}_4$ | 2.189e+11 | 0.00 | 5700.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{HO}_2 = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}_2$ | 1.700e+13 | 0.00 | 10230.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{OH} = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$ | 4.140e+07 | 1.73 | 376.5 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{O} = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{OH}$ | 4.890e+06 | 2.40 | 2752.5 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{H} = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$ | 5.630e+07 | 2.00 | 3850.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{HO}_2$ | 2.512e+13 | 0.00 | 44500.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} = \text{nC}_4\text{H}_9 + \text{H}$ | 1.580e+16 | 0.00 | 49000.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} = \text{nC}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3$ | 1.000e+17 | 0.00 | 42700.0 |
| $\text{nC}_4\text{H}_{10} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$ | 2.000e+16 | 0.00 | 40650.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{C}_2\text{H}_3 = 2\text{H}_2\text{CCCH}$ | 4.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{CH}_2 = \text{C}_3\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}$ | 2.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$ | 5.010e+10 | 0.00 | 10000.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCCO}$ | 1.900e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{OH} = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}$ | 2.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H} = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$ | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{CH}_2 = \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} = \text{H}_2\text{CCCCCH}$ | 4.170e+36 | -7.30 | 4390.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH} = \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}$ | 7.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{M} = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$ | 1.120e+16 | 0.00 | 23408.7 |
| $\text{CH}_4/3/ \quad \text{C}_2\text{H}_6/3/ \quad \text{O}_2/0.4/ \quad \text{H}_2\text{O}/6.5/ \quad \text{CO}/0.75/ \quad \text{CO}_2/1.5/ \quad \text{AR}/0.2/$ | | | |
| $2\text{C}_2\text{H}_2 = \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}$ | 2.000e+13 | 0.00 | 28000.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{C}_2\text{H}_4$ | 5.000e+11 | 0.00 | 8150.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H} = \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{C}_2\text{H}_2$ | 4.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H} = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$ | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}_2\text{O}$ | 7.500e+06 | 2.00 | 2525.9 |
| $\text{C}_4\text{H}_4 + \text{O} = \text{C}_3\text{H}_4 + \text{CO}$ | 6.000e+13 | 0.00 | 920.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{H} + \text{C}_4\text{H}_4$ | 2.000e+11 | 0.00 | 2500.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_2 = \text{H} + \text{C}_4\text{H}_4$ | 4.000e+13 | 0.00 | 0.0 |

| | | | |
|---|-----------|--------|---------|
| <chem>C4H4+H=H2CCCCH+H2</chem> | 5.010e+06 | 2.00 | 3000.0 |
| <chem>C4H4+O=HCO+H2CCCH</chem> | 3.200e+08 | 1.44 | 276.5 |
| <chem>C4H4+M=H2CCCCH+H+M</chem> | 1.100e+20 | 0.00 | 49638.8 |
| <chem>C4H2+H2=C4H4</chem> | 4.000e+14 | 0.00 | 26800.0 |
| <chem>C3H2+CH3=C4H4+H</chem> | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C2H4+C2H=C4H4+H</chem> | 1.200e+13 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C4H6+OH=CH3CHO+C2H3</chem> | 2.800e+12 | 0.00 | -400.0 |
| <chem>C4H6+OH=C2H5+CH2CO</chem> | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C4H6+H=C3H4+CH3</chem> | 1.200e+13 | 0.00 | 1042.0 |
| <chem>C4H6+O=C3H5+CO+H</chem> | 6.000e+08 | 1.45 | 440.0 |
| <chem>C4H6=H2CCCH+CH3</chem> | 2.000e+15 | 0.00 | 37500.0 |
| <chem>C4H6=C2H2+C2H4</chem> | 1.000e+14 | 0.00 | 37000.0 |
| <chem>C4H6=C4H4+H2</chem> | 2.500e+15 | 0.00 | 47000.0 |
| <chem>H2CCCH+CH3+M=C4H6+M</chem> | 2.600e+58 | -11.94 | 4535.0 |
| <chem>C2H4+C2H3=C4H6+H</chem> | 5.000e+11 | 0.00 | 3680.0 |
| <chem>2C2H3=C4H6</chem> | 4.940e+13 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>nC4H7+C3H5=C4H6+C3H6</chem> | 1.400e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>nC4H7+C2H5=C4H6+C2H6</chem> | 3.980e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>nC4H7+C2H3=C4H6+C2H4</chem> | 3.980e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>nC4H7+CH3=C4H6+CH4</chem> | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>nC4H7+H=C4H6+H2</chem> | 3.160e+13 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>nC4H7+O2=C4H6+HO2</chem> | 1.000e+11 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>nC4H7+M=C3H4+CH3+M</chem> | 1.000e+13 | 0.00 | 16300.0 |
| <chem>nC4H7+M=C2H4+C2H3+M</chem> | 1.000e+11 | 0.00 | 18600.0 |
| <chem>nC4H7+M=C4H6+H+M</chem> | 1.200e+14 | 0.00 | 24800.0 |
| <chem>C5H8+OH=CH3CHO+C3H5</chem> | 2.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C5H9+C3H5=C5H8+C3H6</chem> | 4.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C5H9+O2=C5H8+HO2</chem> | 2.100e+10 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C5H9=C3H5+C2H4</chem> | 2.500e+13 | 0.00 | 15100.0 |
| <chem>C5H10+OH=C5H9+H2O</chem> | 6.800e+13 | 0.00 | 1540.0 |
| <chem>C5H10+O=>C3H6+C2H3+OH</chem> | 1.000e+13 | 0.00 | 3520.0 |
| <chem>C5H10+O=>C3H5+C2H4+OH</chem> | 2.000e+13 | 0.00 | 3520.0 |
| <chem>C5H10+O=nC3H7+CH2HCO</chem> | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C5H10+O=C5H9+OH</chem> | 2.800e+14 | 0.00 | 430.0 |
| <chem>C5H10+OH=nC3H7+CH3CHO</chem> | 2.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C5H10+OH=nC4H9+CH2O</chem> | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C5H10+C2H5=C5H9+C2H6</chem> | 1.700e+11 | 0.00 | 4000.0 |
| <chem>C5H10+HO2=C5H9+H2O2</chem> | 1.000e+11 | 0.00 | 8540.0 |
| <chem>C5H10+OH=>C3H6+C2H3+H2O</chem> | 1.000e+09 | 1.20 | 52.1 |
| <chem>C5H10+OH=>C3H5+C2H4+H2O</chem> | 2.000e+09 | 1.20 | 62.1 |
| <chem>C5H10+O=C4H8+CH2O</chem> | 2.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C5H10+O=C3H6+CH3CHO</chem> | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>C5H10+H=C5H9+H2</chem> | 2.800e+13 | 0.00 | 2010.0 |
| <chem>C5H11+O2=C5H10+HO2</chem> | 1.000e+12 | 0.00 | 2100.0 |

| | | | |
|---|-----------|------|---------|
| $\text{C}_5\text{H}_{11}=\text{C}_3\text{H}_6+\text{C}_2\text{H}_5$ | 2.040e+13 | 0.04 | 14340.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}=\text{C}_4\text{H}_8+\text{CH}_3$ | 1.000e+10 | 1.08 | 14790.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}=\text{nC}_3\text{H}_7+\text{C}_2\text{H}_4$ | 6.000e+10 | 0.84 | 14001.0 |
| $\text{aC}_6\text{H}_{12}+\text{OH}=\text{C}_5\text{H}_{11}+\text{CH}_2\text{O}$ | 1.000e+11 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{aC}_6\text{H}_{12}+\text{OH}=>\text{C}_3\text{H}_5+\text{C}_3\text{H}_6+\text{H}_2\text{O}$ | 6.500e+09 | 1.25 | 350.0 |
| $\text{aC}_6\text{H}_{12}+\text{H}=\text{C}_3\text{H}_5+\text{C}_3\text{H}_6+\text{H}_2$ | 1.000e+07 | 2.00 | 2500.0 |
| $\text{aC}_6\text{H}_{12}=2\text{C}_3\text{H}_6$ | 5.000e+13 | 0.00 | 28400.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}=\text{C}_5\text{H}_{10}+\text{CH}_3$ | 1.000e+10 | 1.08 | 14790.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}=\text{aC}_6\text{H}_{12}+\text{H}$ | 1.000e+13 | 0.00 | 20000.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}=\text{nC}_3\text{H}_7+\text{C}_3\text{H}_6$ | 6.000e+10 | 0.84 | 14001.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}=\text{C}_4\text{H}_8+\text{C}_2\text{H}_5$ | 2.040e+13 | 0.04 | 14340.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}+\text{O}_2=\text{aC}_6\text{H}_{12}+\text{HO}_2$ | 1.000e+12 | 0.00 | 2300.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}=\text{nC}_3\text{H}_7+\text{nC}_4\text{H}_9$ | 8.500e+16 | 0.00 | 41000.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{HCO}=\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{CH}_2\text{O}$ | 2.200e+13 | 0.00 | 8600.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{O}_2=\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{HO}_2$ | 2.500e+14 | 0.00 | 25000.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{C}_2\text{H}_5=\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{C}_2\text{H}_6$ | 5.000e+12 | 0.00 | 5700.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{HO}_2=\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{H}_2\text{O}_2$ | 2.500e+13 | 0.00 | 8564.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{OH}=\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{H}_2\text{O}$ | 2.680e+08 | 1.61 | -17.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{O}=\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{OH}$ | 2.300e+06 | 2.40 | 785.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{H}=\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{H}_2$ | 3.550e+07 | 2.00 | 2500.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}=\text{C}_5\text{H}_{11}+\text{C}_2\text{H}_5$ | 8.500e+16 | 0.00 | 41000.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{CH}_3=\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{CH}_4$ | 2.200e+13 | 0.00 | 4750.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{16}+\text{CH}_3\text{O}=\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{CH}_3\text{OH}$ | 5.500e+12 | 0.00 | 2500.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}=\text{aC}_6\text{H}_{12}+\text{CH}_3$ | 4.350e+11 | 0.44 | 14750.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}=\text{cC}_7\text{H}_{14}+\text{H}$ | 1.000e+13 | 0.00 | 20000.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}=\text{nC}_4\text{H}_9+\text{C}_3\text{H}_6$ | 2.640e+11 | 0.43 | 13397.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}=\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{H}$ | 1.000e+13 | 0.00 | 20000.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}=\text{C}_4\text{H}_8+\text{nC}_3\text{H}_7$ | 2.060e+11 | 0.43 | 13397.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}+\text{O}_2=\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{HO}_2$ | 5.000e+11 | 0.00 | 2100.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}=\text{C}_5\text{H}_{10}+\text{C}_2\text{H}_5$ | 7.870e+10 | 0.68 | 13397.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}=\text{C}_5\text{H}_{11}+\text{C}_2\text{H}_4$ | 1.680e+10 | 0.61 | 13358.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{O}_2=\text{C}_7\text{H}_{13}+\text{HO}_2$ | 8.000e+12 | 0.00 | 20100.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{C}_2\text{H}_5=\text{C}_7\text{H}_{13}+\text{C}_2\text{H}_6$ | 1.700e+11 | 0.00 | 4000.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{HO}_2=\text{C}_7\text{H}_{13}+\text{H}_2\text{O}_2$ | 1.000e+11 | 0.00 | 8500.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_5\text{H}_9$ | 3.600e+15 | 0.00 | 35500.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{OH}=>\text{C}_5\text{H}_{10}+\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$ | 1.000e+09 | 1.25 | 350.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{OH}=>\text{C}_4\text{H}_8+\text{C}_3\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}$ | 1.000e+09 | 1.25 | 350.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{OH}=>\text{C}_5\text{H}_9+\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2\text{O}$ | 1.000e+10 | 1.05 | 900.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{O}=>\text{C}_5\text{H}_{10}+\text{C}_2\text{H}_3+\text{OH}$ | 1.800e+13 | 0.00 | 2600.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{O}=>\text{C}_4\text{H}_8+\text{C}_3\text{H}_5+\text{OH}$ | 1.800e+13 | 0.00 | 2600.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{O}=>\text{C}_5\text{H}_9+\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}$ | 1.000e+14 | 0.00 | 3920.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{OH}=\text{C}_7\text{H}_{13}+\text{H}_2\text{O}$ | 1.000e+14 | 0.00 | 1650.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{O}=\text{C}_7\text{H}_{13}+\text{OH}$ | 1.000e+06 | 2.56 | -500.0 |
| $\text{aC}_7\text{H}_{14}+\text{H}=\text{C}_7\text{H}_{13}+\text{H}_2$ | 1.000e+13 | 0.00 | 2000.0 |

| | | | |
|--------------------------------|-----------|-------|---------|
| aC7H14=C3H5+nC4H9 | 3.500e+16 | 0.00 | 35500.0 |
| cC7H14+O2=C7H13+HO2 | 8.000e+12 | 0.00 | 20100.0 |
| cC7H14+C2H5=C7H13+C2H6 | 1.700e+11 | 0.00 | 4000.0 |
| cC7H14+HO2=C7H13+H2O2 | 1.000e+11 | 0.00 | 8500.0 |
| cC7H14=C2H5+C5H9 | 3.600e+15 | 0.00 | 35500.0 |
| cC7H14+OH=>C5H10+C2H3+H2O | 1.000e+09 | 1.25 | 350.0 |
| cC7H14+OH=>C4H8+C3H5+H2O | 1.000e+09 | 1.25 | 350.0 |
| cC7H14+OH=>C5H9+C2H4+H2O | 1.000e+10 | 1.05 | 900.0 |
| cC7H14+O=>C4H8+C3H5+OH | 2.800e+13 | 0.00 | 2600.0 |
| cC7H14+O=>C5H9+C2H4+OH | 1.000e+14 | 0.00 | 3920.0 |
| cC7H14+OH=C7H13+H2O | 1.000e+14 | 0.00 | 1650.0 |
| cC7H14+OH=C5H11+CH3CHO | 1.000e+11 | 0.00 | 0.0 |
| cC7H14+O=C7H13+OH | 1.000e+06 | 2.56 | -500.0 |
| cC7H14+H=C7H13+H2 | 1.000e+14 | 0.00 | 2000.0 |
| cC7H14+HO2=C7H15+O2 | 4.308e+14 | -0.30 | 12066.5 |
| C7H15+O2=C7H15O2 | 1.000e+19 | -2.50 | 0.0 |
| C7H15+C7H15O2=2C7H15O | 1.900e+09 | 0.00 | -600.0 |
| C7H15O=CH3CHO+C5H11 | 1.000e+12 | 0.00 | 7500.0 |
| C7H15O2=C7H15OO | 5.900e+10 | 0.00 | 11050.0 |
| C7H16+C7H15O2=>C7H15O+C7H15+OH | 3.000e+14 | 0.00 | 8900.0 |
| C7H15OO=>C5H10+CH3CHO+OH | 1.000e+12 | 0.00 | 11250.0 |
| C7H15OO=cC7H14+HO2 | 1.000e+12 | 0.00 | 11250.0 |
| C7H15OO=aC7H14+HO2 | 1.000e+12 | 0.00 | 11250.0 |
| C7H15OO=>aC6H12+CH2O+OH | 1.000e+12 | 0.00 | 11250.0 |
| C7H15OO+O2=C7H15O4 | 1.000e+19 | -2.50 | 0.0 |
| C7H15O4=OH+C7H14O3 | 1.000e+12 | 0.00 | 12480.0 |
| iC4H7+M=C3H4+CH3+M | 2.000e+13 | 0.00 | 16300.0 |
| iC4H7+M=C4H6+H+M | 1.200e+14 | 0.00 | 24800.0 |
| iC4H7+M=C2H4+C2H3+M | 1.000e+11 | 0.00 | 18600.0 |
| iC4H7+O2=C4H6+HO2 | 1.000e+11 | 0.00 | 0.0 |
| iC4H7+H=C4H6+H2 | 3.160e+13 | 0.00 | 0.0 |
| iC4H7+C2H3=C4H6+C2H4 | 3.980e+12 | 0.00 | 0.0 |
| iC4H7+C2H5=C4H6+C2H6 | 3.980e+12 | 0.00 | 0.0 |
| iC4H7+CH3=C4H6+CH4 | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| iC4H7+C3H5=C4H6+C3H6 | 1.400e+12 | 0.00 | 0.0 |
| iC4H8+M=C3H5+CH3+M | 4.000e+18 | 0.00 | 37000.0 |
| iC4H8+M=iC4H7+H+M | 2.000e+17 | 0.00 | 43000.0 |
| iC4H8+H=iC4H7+H2 | 2.000e+13 | 0.00 | 1900.0 |
| iC4H8+O=iC4H7+OH | 1.000e+05 | 2.56 | -550.0 |
| iC4H8+OH=iC4H7+H2O | 1.000e+12 | 0.00 | 650.0 |
| iC4H8+CH3=iC4H7+CH4 | 1.000e+12 | 0.00 | 4400.0 |
| iC4H8=C2H3+C2H5 | 2.000e+18 | -1.00 | 48000.0 |
| iC4H8+C2H5=iC4H7+C2H6 | 2.000e+11 | 0.00 | 4025.7 |
| iC4H8+O2=iC4H7+HO2 | 4.000e+12 | 0.00 | 20000.0 |

| | | | |
|--|-----------|------|---------|
| <chem>iC4H8+OH=C2H6+CH3+CO</chem> | 2.000e+10 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>iC4H8+O=C3H6+CH2O</chem> | 2.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>iC4H8+O=C2H5+CH3+CO</chem> | 2.600e+13 | 0.00 | 40.0 |
| <chem>iC4H8+HO2=iC4H7+H2O2</chem> | 2.000e+11 | 0.00 | 8500.0 |
| <chem>iC4H8=C4H6+H2</chem> | 3.000e+15 | 0.00 | 32500.0 |
| <chem>iC4H8+O=CH3CHO+C2H4</chem> | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>iC4H8+OH=CH3CHO+C2H5</chem> | 1.000e+11 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>iC4H7+C2H5=iC4H8+C2H4</chem> | 5.010e+11 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>2iC4H7=C4H6+iC4H8</chem> | 3.160e+12 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>iC4H9=iC4H8+H</chem> | 1.000e+15 | 0.00 | 17000.0 |
| <chem>iC4H9+O2=iC4H8+HO2</chem> | 1.000e+12 | 0.00 | 2500.0 |
| <chem>tC4H9=C2H4+C2H5</chem> | 4.500e+13 | 0.00 | 15000.0 |
| <chem>tC4H9+O2=iC4H8+HO2</chem> | 1.000e+12 | 0.00 | 2400.0 |
| <chem>iC8H18=tC4H9+iC4H9</chem> | 6.000e+16 | 0.00 | 39000.0 |
| <chem>iC8H18=iC7H15+CH3</chem> | 7.000e+17 | 0.00 | 44000.0 |
| <chem>iC8H18+H=aC8H17+H2</chem> | 8.100e+06 | 2.77 | 4075.0 |
| <chem>iC8H18+H=dC8H17+H2</chem> | 1.300e+06 | 2.49 | 2067.0 |
| <chem>iC8H18+O=aC8H17+OH</chem> | 9.400e+04 | 3.05 | 1561.0 |
| <chem>iC8H18+O=dC8H17+OH</chem> | 1.200e+05 | 2.71 | 1053.5 |
| <chem>iC8H18+OH=H2O+aC8H17</chem> | 4.000e+08 | 1.80 | 139.0 |
| <chem>iC8H18+OH=H2O+dC8H17</chem> | 2.600e+06 | 2.00 | -560.0 |
| <chem>iC8H18+O2=aC8H17+HO2</chem> | 7.800e+14 | 0.00 | 25380.0 |
| <chem>iC8H18+O2=dC8H17+HO2</chem> | 3.500e+13 | 0.00 | 25380.0 |
| <chem>iC8H18+HO2=aC8H17+H2O2</chem> | 5.000e+14 | 0.00 | 10217.0 |
| <chem>iC8H18+HO2=dC8H17+H2O2</chem> | 1.700e+13 | 0.00 | 8843.0 |
| <chem>iC8H18+CH3=aC8H17+CH4</chem> | 5.200e-13 | 8.06 | 2077.0 |
| <chem>iC8H18+CH3=dC8H17+CH4</chem> | 8.000e+04 | 2.26 | 3144.0 |
| <chem>iC8H18+CH3O=aC8H17+CH3OH</chem> | 8.300e+12 | 0.00 | 3500.0 |
| <chem>iC8H18+CH3O=dC8H17+CH3OH</chem> | 3.200e+11 | 0.00 | 2500.0 |
| <chem>aC8H17+H=>iC8H18</chem> | 4.000e+14 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>dC8H17+H=>iC8H18</chem> | 1.000e+14 | 0.00 | 0.0 |
| <chem>aC8H17=aC7H14+CH3</chem> | 3.000e+13 | 0.00 | 13000.0 |
| <chem>aC8H17=iC4H8+iC4H9</chem> | 3.000e+13 | 0.00 | 15000.0 |
| <chem>aC8H17=iC8H16+H</chem> | 2.000e+13 | 0.00 | 19000.0 |
| <chem>aC8H17+O2=iC8H16+HO2</chem> | 2.000e+12 | 0.00 | 2500.0 |
| <chem>aC8H17+M=dC8H17+M</chem> | 2.020e+16 | 0.00 | 7100.0 |
| <chem>dC8H17=cC7H14+CH3</chem> | 3.000e+13 | 0.00 | 16400.0 |
| <chem>dC8H17=iC4H8+tC4H9</chem> | 2.000e+13 | 0.00 | 14500.0 |
| <chem>dC8H17=iC8H16+H</chem> | 2.000e+13 | 0.00 | 18000.0 |
| <chem>dC8H17+O2=iC8H16+HO2</chem> | 2.000e+10 | 0.00 | 2500.0 |
| <chem>iC8H16=iC4H9+iC4H7</chem> | 3.000e+16 | 0.00 | 35500.0 |
| <chem>iC8H16=CH3+C7H13</chem> | 8.000e+16 | 0.00 | 35500.0 |
| <chem>iC8H16+OH=>iC4H8+iC4H7+H2O</chem> | 1.000e+09 | 1.25 | 300.0 |
| <chem>iC8H16+O=iC7H15+HCO</chem> | 1.000e+11 | 0.00 | 0.0 |

| | | | |
|--------------------------|-----------|-------|---------|
| iC8H16+OH=iC7H15+CH2O | 1.000e+11 | 0.00 | 0.0 |
| iC8H16+OH=iC8H15+H2O | 1.000e+11 | 0.00 | 615.0 |
| iC8H16+H=iC8H15+H2 | 1.000e+12 | 0.00 | 1850.0 |
| iC8H16+O=iC8H15+OH | 1.000e+12 | 0.00 | 2000.0 |
| iC8H16+CH3=iC8H15+CH4 | 2.000e+11 | 0.00 | 3650.0 |
| iC8H16+HO2=iC8H15+H2O2 | 2.000e+11 | 0.00 | 8550.0 |
| iC8H16+C2H5=iC8H15+C2H6 | 1.000e+11 | 0.00 | 4000.0 |
| iC8H16+O2=iC8H15+HO2 | 4.000e+12 | 0.00 | 20100.0 |
| iC8H16=C2H3+iC6H13 | 2.500e+16 | 0.00 | 35000.0 |
| iC8H16=nC4H7+iC4H9 | 2.500e+16 | 0.00 | 35000.0 |
| iC8H16=iC8H15+H | 8.000e+17 | 0.00 | 50000.0 |
| C8H16=nC4H9+nC4H7 | 3.000e+16 | 0.00 | 35500.0 |
| C8H16=C3H5+C5H11 | 3.000e+16 | 0.00 | 35500.0 |
| C8H16=CH3+C7H13 | 8.000e+16 | 0.00 | 35500.0 |
| C8H16+OH=>C4H8+nC4H7+H2O | 1.000e+09 | 1.25 | 300.0 |
| C8H16+OH=C7H15+CH2O | 1.000e+11 | 0.00 | 0.0 |
| C8H16+OH=nC8H15+H2O | 1.000e+11 | 0.00 | 615.0 |
| C8H16+H=nC8H15+H2 | 1.000e+12 | 0.00 | 1850.0 |
| C8H16+O=nC8H15+OH | 1.000e+12 | 0.00 | 2000.0 |
| C8H16+CH3=nC8H15+CH4 | 2.000e+11 | 0.00 | 3650.0 |
| C8H16+HO2=nC8H15+H2O2 | 2.000e+11 | 0.00 | 8550.0 |
| C8H16+O2=nC8H15+HO2 | 4.000e+12 | 0.00 | 20100.0 |
| C8H16=C2H3+C6H13 | 2.500e+16 | 0.00 | 35000.0 |
| C8H16=nC3H7+C5H9 | 2.500e+16 | 0.00 | 35000.0 |
| C8H16=nC8H15+H | 8.000e+17 | 0.00 | 50000.0 |
| iC8H15=iC4H7+iC4H8 | 1.000e+13 | 0.00 | 15100.0 |
| iC8H15=C4H6+iC4H9 | 2.520e+13 | 0.00 | 15100.0 |
| iC8H15=iC4H8+nC4H7 | 4.500e+24 | -2.99 | 27000.0 |
| nC8H15=nC4H7+C4H8 | 1.000e+13 | 0.00 | 15100.0 |
| nC8H15=C4H6+nC4H9 | 2.520e+13 | 0.00 | 15100.0 |
| iC7H15+O2=aC7H14+HO2 | 5.000e+11 | 0.00 | 2100.0 |
| iC7H15+O2=cC7H14+HO2 | 5.000e+11 | 0.00 | 2100.0 |
| iC7H15=aC7H14+H | 1.000e+13 | 0.00 | 20000.0 |
| iC7H15=tC4H9+C3H6 | 1.580e+13 | 0.07 | 13651.0 |
| iC7H15=cC7H14+H | 1.000e+13 | 0.00 | 20000.0 |
| iC7H15=aC6H12+CH3 | 3.310e+13 | 0.11 | 15371.0 |
| iC6H13=aC6H12+H | 2.000e+13 | 0.00 | 20000.0 |
| iC6H13=C5H10+CH3 | 2.290e+11 | 0.00 | 11770.0 |
| iC6H13=C3H6+nC3H7 | 4.790e+11 | 0.00 | 11360.0 |
| iC6H13=tC4H9+C2H4 | 2.000e+11 | 0.00 | 11140.0 |
| iC6H13+O2=aC6H12+HO2 | 2.000e+12 | 0.00 | 1000.0 |
| iC6H13=iC4H8+C2H5 | 3.000e+12 | 0.00 | 10580.0 |
| NmC10H22=C10H21m3+H | 3.200e+16 | 0.00 | 50100.0 |
| NmC10H22=C10H21m2+H | 3.200e+16 | 0.00 | 50100.0 |

| | | | |
|------------------------------|-----------|-------|---------|
| NmC10H22=2C5H11 | 3.200e+16 | 0.00 | 41000.0 |
| NmC10H22=nC3H7+C7H15 | 4.000e+17 | 0.00 | 41000.0 |
| NmC10H22=nC4H9+aC6H12+H | 1.200e+16 | 0.00 | 41000.0 |
| NmC10H22=nC4H9+C5H10+CH3 | 1.200e+16 | 0.00 | 41000.0 |
| NmC10H22+O2=C10H21m3+HO2 | 2.500e+14 | 0.00 | 24500.0 |
| NmC10H22+O2=C10H21m2+HO2 | 1.600e+14 | 0.00 | 23780.0 |
| NmC10H22+OH=C10H21m3+H2O | 2.000e+10 | 0.97 | 754.0 |
| NmC10H22+OH=C10H21m2+H2O | 7.000e+07 | 1.61 | -17.0 |
| NmC10H22+HO2=C10H21m3+H2O2 | 6.200e+12 | 0.00 | 9700.0 |
| NmC10H22+HO2=C10H21m2+H2O2 | 3.000e+13 | 0.00 | 8500.0 |
| NmC10H22+CH3=C10H21m3+CH4 | 6.000e+11 | 0.00 | 5800.0 |
| NmC10H22+CH3=C10H21m2+CH4 | 3.200e+12 | 0.00 | 4750.0 |
| NmC10H22+H=C10H21m3+H2 | 4.500e+07 | 2.00 | 3850.0 |
| NmC10H22+H=C10H21m2+H2 | 5.500e+07 | 2.00 | 2500.0 |
| NmC10H22+O=C10H21m3+OH | 4.250e+06 | 2.40 | 2525.0 |
| NmC10H22+O=C10H21m2+OH | 3.250e+06 | 2.50 | 1115.0 |
| NmC10H22+CH3O=C10H21m3+CH3OH | 4.300e+12 | 0.00 | 3500.0 |
| NmC10H22+CH3O=C10H21m2+CH3OH | 3.200e+12 | 0.00 | 2500.0 |
| C10H21m2=C7H15+C3H6 | 1.640e+11 | 0.43 | 13397.0 |
| C10H21m3=aC6H12+nC4H9 | 5.000e+10 | 0.43 | 13397.0 |
| C10H21m2=C10H21m3 | 2.000e+11 | 0.00 | 9508.0 |
| C10H21m3=C4H8+C5H10+CH3 | 2.350e+11 | 0.44 | 14750.0 |
| C10H21m2+O2=C10H20m1+HO2 | 8.000e+10 | 0.00 | 2100.0 |
| C10H21m3+O2=C10H20m1+HO2 | 3.000e+11 | 0.00 | 2100.0 |
| C10H20m1=2C5H10 | 3.500e+16 | 0.00 | 35500.0 |
| C10H20m1=C4H8+aC6H12 | 3.500e+16 | 0.00 | 35500.0 |
| C10H20m1=C7H15+C3H5 | 3.500e+16 | 0.00 | 35500.0 |
| C10H21m2+O2=C10H21O2 | 2.500e+19 | -2.50 | 0.0 |
| C10H21m3+O2=C10H21O2 | 5.000e+18 | -2.50 | 0.0 |
| C10H21O2=C10H20OOH | 2.000e+11 | 0.00 | 8500.0 |
| C10H20OOH=C10H20m1+HO2 | 2.700e+13 | 0.00 | 12895.0 |
| C10H20OOH+O2=O2C10H20OOH | 1.500e+19 | -2.50 | 0.0 |
| O2C10H20OOH=OC10H20OOH+OH | 8.000e+11 | 0.00 | 12480.0 |
| OC10H20OOH=>C7H15OO+CO+C2H5 | 7.000e+15 | 0.00 | 20950.0 |
| 2C3H2=>C6H2+H2 | 2.000e+13 | 0.00 | 42500.0 |
| 2C4H2=>C8H2+2H | 1.510e+14 | 0.00 | 28000.0 |
| 2C4H2=C8H2+H2 | 1.510e+13 | 0.00 | 21000.0 |
| C4H2+C2H=C4H+C2H2 | 2.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C6H2+C2H=C4H+C4H2 | 1.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C4H2+C2H=C6H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C6H2+C2H=C8H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C8H2+C2H=C10H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C10H2+C2H=C12H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C2H2+C4H=C6H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |

| | | | |
|--|-----------|-------|---------|
| C4H2+C4H=C8H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C6H2+C4H=C10H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C8H2+C4H=C12H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C2H2+C6H=C8H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C4H2+C6H=C10H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C6H2+C6H=C12H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C2H2+C8H=C10H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C4H2+C8H=C12H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C2H2+C10H=C12H2+H | 2.300e+13 | 0.28 | -37.0 |
| C6H2+M=C6H+H+M | 1.140e+17 | 0.00 | 68000.0 |
| AR/0.35/ O2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ H2O/6.5/ CH4/3/ C2H6/3/ | | | |
| C8H2+M=C8H+H+M | 1.140e+17 | 0.00 | 68000.0 |
| AR/0.35/ O2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ H2O/6.5/ CH4/3/ C2H6/3/ | | | |
| C10H2+M=C10H+H+M | 1.140e+17 | 0.00 | 68000.0 |
| AR/0.35/ O2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ H2O/6.5/ CH4/3/ C2H6/3/ | | | |
| C12H2+M=C12H+H+M | 1.140e+17 | 0.00 | 68000.0 |
| AR/0.35/ O2/0.4/ CO/0.75/ CO2/1.5/ H2O/6.5/ CH4/3/ C2H6/3/ | | | |
| C6H2+H=C6H+H2 | 7.700e+14 | 0.00 | 20000.0 |
| C8H2+H=C8H+H2 | 7.700e+14 | 0.00 | 20000.0 |
| C10H2+H=C10H+H2 | 7.700e+14 | 0.00 | 20000.0 |
| C12H2+H=C12H+H2 | 7.700e+14 | 0.00 | 20000.0 |
| C6H2+OH=C6H+H2O | 6.000e+13 | 0.00 | 7500.0 |
| C8H2+OH=C8H+H2O | 6.000e+13 | 0.00 | 7500.0 |
| C10H2+OH=C10H+H2O | 6.000e+13 | 0.00 | 7500.0 |
| C12H2+OH=C12H+H2O | 6.000e+13 | 0.00 | 7500.0 |
| C7H8+C7H15=C7H7+C7H16 | 7.000e+11 | 0.00 | 5700.0 |
| C7H8+nC3H7=C7H7+C3H8 | 3.000e+11 | 0.00 | 5700.0 |
| C7H8+nC4H9=C7H7+nC4H10 | 4.000e+11 | 0.00 | 5700.0 |
| C7H16+A1m=C7H15+A1 | 5.000e+11 | 0.00 | 5500.0 |
| aC7H14+C7H7=C7H13+C7H8 | 3.500e+11 | 0.00 | 5500.0 |
| cC7H14+C7H7=C7H13+C7H8 | 3.500e+11 | 0.00 | 5500.0 |
| aC6H12+C7H7=C6H11+C7H8 | 3.000e+11 | 0.00 | 5600.0 |
| C5H10+C7H7=C5H9+C7H8 | 2.000e+11 | 0.00 | 5600.0 |
| C4H8+C7H7=nC4H7+C7H8 | 1.500e+11 | 0.00 | 5600.0 |
| aC7H14+A1m=C7H13+A1 | 3.500e+11 | 0.00 | 4850.0 |
| cC7H14+A1m=C7H13+A1 | 3.500e+11 | 0.00 | 4850.0 |
| aC6H12+A1m=C6H11+A1 | 3.000e+11 | 0.00 | 4850.0 |
| C5H10+A1m=C5H9+A1 | 2.000e+11 | 0.00 | 4400.0 |
| C4H8+A1m=nC4H7+A1 | 1.500e+11 | 0.00 | 4900.0 |
| tC4H9+C2H2=C6H11 | 7.230e+10 | 0.00 | 4320.0 |
| C3H8=CH3+C2H5 | 1.000e+16 | 0.00 | 42400.0 |
| C4H+H+M=C4H2+M | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C4H2+H=H2CCCCH | 1.100e+30 | -4.92 | 5400.0 |
| H2CCCH+C2H3=C5H5+H | 9.600e+40 | -7.80 | 14410.0 |

| | | | |
|--|-----------|--------|---------|
| $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_5\text{H}_5$ | 6.870e+55 | -12.50 | 21049.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCO}$ | 2.500e+19 | -2.48 | 5480.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_5 + \text{HO}_2$ | 2.000e+13 | 0.00 | 12600.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2$ | 2.800e+13 | 0.00 | 1137.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$ | 6.600e+14 | 0.00 | 6200.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{H} = \text{C}_5\text{H}_6$ | 2.600e+14 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_2$ | 1.000e+15 | 0.00 | 39000.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{OH} = \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ | 3.430e+09 | 1.18 | -225.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{HO}_2 = \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ | 2.000e+12 | 0.00 | 5867.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$ | 6.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} = \text{C}_5\text{H}_5 + \text{CO}$ | 7.400e+11 | 0.00 | 22100.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{O} = \text{C}_5\text{H}_5 + \text{CO}_2$ | 5.600e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H} = \text{C}_5\text{H}_6 + \text{CO}$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 2.500e+14 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_5\text{H}_6 + \text{CO}$ | 1.000e+12 | 0.00 | 30600.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{OH}$ | 2.800e+13 | 0.00 | 3600.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2$ | 1.580e+13 | 0.00 | 3000.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | 6.000e+10 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ | 6.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $2\text{H}_2\text{CCCH} = \text{A}_1$ | 1.000e+36 | -7.18 | 4234.0 |
| $2\text{H}_2\text{CCCH} = \text{A}_1\text{m} + \text{H}$ | 3.000e+35 | -7.18 | 4234.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{A}_1$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{A}_1\text{m} + \text{H}$ | 6.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCH} + \text{C}_3\text{H}_4 = \text{A}_1 + \text{H}$ | 1.400e+12 | 0.00 | 5000.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_4 = \text{A}_1 + \text{H}$ | 1.900e+12 | 0.00 | 1250.0 |
| $\text{H}_2\text{CCCCH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{A}_1\text{m}$ | 2.800e+03 | 2.90 | 1400.0 |
| $\text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{A}_1\text{m} + \text{H}$ | 1.000e+09 | 0.00 | 15000.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3 = \text{A}_1 + 2\text{H}$ | 1.000e+18 | 0.00 | 30000.0 |
| $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{A}_1 + \text{CH}_3$ | 2.120e+67 | -16.08 | 21320.0 |
| $\text{A}_1 = \text{A}_1\text{m} + \text{H}$ | 2.000e+17 | 0.00 | 55357.2 |
| $\text{A}_1 = \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$ | 9.000e+14 | 0.00 | 54060.0 |
| $\text{A}_1 + \text{O}_2 = \text{A}_1\text{m} + \text{HO}_2$ | 6.000e+13 | 0.00 | 31500.0 |
| $\text{A}_1 + \text{O} = \text{A}_1\text{m} + \text{OH}$ | 2.000e+13 | 0.00 | 7400.0 |
| $\text{A}_1 + \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 2.200e+13 | 0.00 | 2280.0 |
| $\text{A}_1 + \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H}$ | 2.200e+13 | 0.00 | 2280.0 |
| $\text{A}_1 + \text{H} = \text{A}_1\text{m} + \text{H}_2$ | 2.510e+14 | 0.00 | 8060.0 |
| $\text{A}_1 + \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}$ | 1.300e+13 | 0.00 | 5280.0 |
| $\text{A}_1 + \text{OH} = \text{A}_1\text{m} + \text{H}_2\text{O}$ | 1.450e+13 | 0.00 | 2260.0 |
| $\text{A}_1 + \text{CH}_3 = \text{A}_1\text{m} + \text{CH}_4$ | 2.000e+12 | 0.00 | 7530.0 |
| $\text{A}_1 + \text{C}_2\text{H} = \text{A}_1\text{m} + \text{C}_2\text{H}_2$ | 2.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{A}_1 + \text{C}_4\text{H} = \text{A}_1\text{m} + \text{C}_4\text{H}_2$ | 2.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{A}_1 + \text{C}_6\text{H} = \text{A}_1\text{m} + \text{C}_6\text{H}_2$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{A}_1 + \text{C}_8\text{H} = \text{A}_1\text{m} + \text{C}_8\text{H}_2$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{A}_1 + \text{C}_{10}\text{H} = \text{A}_1\text{m} + \text{C}_{10}\text{H}_2$ | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |

| | | | |
|------------------------|-----------|-------|---------|
| A1+C12H=A1m+C12H2 | 3.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| A1m+O2=C6H5O+O | 2.600e+12 | 0.00 | 3050.0 |
| A1m+O=C5H5+CO | 1.000e+14 | 0.00 | 0.0 |
| A1m+OH=C6H5O+H | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| A1m+C6H5OH=C6H5O+A1 | 4.910e+12 | 0.00 | 2200.0 |
| A1+CH2=C7H8 | 1.700e+13 | 0.00 | 4370.0 |
| A1+CH2s=C7H8 | 4.000e+13 | 0.00 | 4370.0 |
| C5H6+CH3=C5H5+CH4 | 1.000e-01 | 4.00 | 0.0 |
| A1+O=C5H6+CO | 5.800e+16 | -0.77 | 7645.0 |
| C7H8=A1m+CH3 | 1.400e+16 | 0.00 | 49900.0 |
| C7H8+O2=C7H7+HO2 | 1.000e+14 | 0.00 | 20700.0 |
| C7H8+O=C7H7+OH | 6.300e+11 | 0.00 | 0.0 |
| C7H8+H=A1+CH3 | 3.500e+13 | 0.00 | 1854.3 |
| C7H8+H=C7H7+H2 | 6.000e+13 | 0.00 | 4100.0 |
| C7H8+OH=C7H7+H2O | 5.180e+09 | 1.00 | 440.0 |
| C7H8+HO2=C7H7+H2O2 | 4.000e+11 | 0.00 | 7480.0 |
| C7H8+CH3=C7H7+CH4 | 3.160e+12 | 0.00 | 5590.0 |
| C7H8+C2H3=C7H7+C2H4 | 4.000e+12 | 0.00 | 4080.0 |
| C7H8+H2CCCH=C7H7+C3H4 | 1.600e+12 | 0.00 | 7580.0 |
| C7H8+C3H5=C7H7+C3H6 | 5.000e+12 | 0.00 | 7480.0 |
| C7H8+C5H5=C7H7+C5H6 | 1.600e+12 | 0.00 | 5580.0 |
| C7H8+C6H5O=C7H7+C6H5OH | 5.431e+12 | 0.00 | 10410.0 |
| C7H8+HCO=C7H7+CH2O | 3.771e+13 | 0.00 | 11894.0 |
| C7H7+HO2=A1m+CH2O+OH | 1.170e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C7H7+H2CCCH=C7H8+C3H2 | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| C7H7+O2=A1m+HCO+OH | 6.310e+12 | 0.00 | 21500.0 |
| C7H7+HO2=A1+HCO+OH | 1.300e+13 | 0.00 | 550.0 |
| C7H7+OH=A1m+CH2OH | 1.200e+13 | 0.00 | 2574.0 |
| C7H8+A1m=C7H7+A1 | 7.940e+13 | 0.00 | 5596.0 |
| A1m+CH3=C7H7+H | 5.000e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C7H7=C4H4+H2CCCH | 2.000e+14 | 0.00 | 42300.0 |
| C7H7=C5H5+C2H2 | 6.100e+13 | 0.00 | 35000.0 |
| C7H7+O=A1+HCO | 3.500e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C7H7+O=A1m+CH2O | 3.500e+13 | 0.00 | 0.0 |
| C7H7+H=C7H8 | 2.600e+14 | 0.00 | 0.0 |
| C7H7+H+OH=A1+CH2OH | 1.200e+13 | 0.00 | 2592.0 |

END

A.2 Bildungsmechanismus der ersten PAH-Klasse

REACTIONS KELVINS

| | | | |
|---------------------------------|-----------|--------|---------|
| H2CCCH+C4H2=>0.677PAH1 | 9.600e+70 | -17.77 | 15660.0 |
| A1m+C4H2=>0.677PAH1+C2H+0.258H2 | 2.000e+13 | 0.00 | 11000.0 |
| 0.677PAH1+C2H+0.258H2=>A1m+C4H2 | 1.349e+16 | -0.96 | 1194.6 |

| | | | |
|--|-----------|--------|---------|
| $\text{Alm} + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 1.258\text{H}_2$ | 7.900e+12 | 0.00 | 3200.0 |
| $0.677\text{PAH1} + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{C}_2\text{H}_3$ | 1.400e+18 | -0.94 | 38721.7 |
| $\text{Alm} + \text{C}_4\text{H}_4 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{C}_2\text{H}_3 + 0.258\text{H}_2$ | 3.200e+11 | 0.00 | 680.4 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{C}_2\text{H}_3 + 0.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{C}_4\text{H}_4$ | 4.722e+13 | -0.70 | 2008.1 |
| $\text{Al} + \text{C}_2\text{H} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 1.517\text{H}$ | 1.000e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $0.677\text{PAH1} + 1.517\text{H} \Rightarrow \text{Al} + \text{C}_2\text{H}$ | 6.023e+16 | -1.10 | 9639.3 |
| $\text{Alm} + \text{C}_2\text{H} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 0.258\text{H}_2$ | 5.240e+14 | -0.50 | 300.0 |
| $0.677\text{PAH1} + 0.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{C}_2\text{H}$ | 1.419e+26 | -2.85 | 67140.9 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{O} + 0.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{HCCO}$ | 2.100e+07 | 2.00 | 950.0 |
| $\text{Alm} + \text{HCCO} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{O} + 0.258\text{H}_2$ | 1.344e+00 | 3.68 | 8938.2 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{O} + 0.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}$ | 2.200e+13 | 0.00 | 2260.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{O} + 0.258\text{H}_2$ | 1.024e+07 | 1.41 | -1009.7 |
| $0.677\text{PAH1} + 1.517\text{H} \Rightarrow \text{Alm} + \text{C}_2\text{H}_2$ | 2.000e+14 | 0.00 | 4882.0 |
| $\text{Alm} + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 1.517\text{H}$ | 1.452e+08 | 1.41 | 3741.5 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{OH} + 0.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{CH}_2\text{CO}$ | 2.180e-04 | 4.50 | -500.0 |
| $\text{Alm} + \text{CH}_2\text{CO} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{OH} + 0.258\text{H}_2$ | 3.052e-07 | 5.32 | 9892.2 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{OH} + 0.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Al} + \text{HCCO}$ | 2.440e+03 | 3.02 | 5574.0 |
| $\text{Al} + \text{HCCO} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{OH} + 0.258\text{H}_2$ | 1.316e+01 | 3.85 | 18131.0 |
| $2.0\text{C}_4\text{H}_4 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 1.258\text{H}_2$ | 1.800e+20 | -1.90 | 20230.0 |
| $0.677\text{PAH1} + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow 2.0\text{C}_4\text{H}_4$ | 2.007e+49 | -8.21 | 86312.2 |
| $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2\text{CCCH} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 2.517\text{H}$ | 3.000e+35 | -7.18 | 4234.0 |
| $0.677\text{PAH1} + 2.517\text{H} \Rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2\text{CCCH}$ | 2.743e+39 | -7.22 | 4530.4 |
| $\text{Al} + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 3.517\text{H}$ | 7.900e+11 | 0.00 | 3200.0 |
| $0.677\text{PAH1} + 3.517\text{H} \Rightarrow \text{Al} + \text{C}_2\text{H}_3$ | 1.607e+22 | -2.62 | 6858.2 |
| $\text{Alm} + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 1.258\text{H}_2$ | 1.060e+26 | -4.00 | 2650.0 |
| $0.677\text{PAH1} + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{C}_2\text{H}_3$ | 5.207e+51 | -10.16 | 68791.3 |
| $\text{Alm} + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 3.517\text{H}$ | 2.510e+12 | 0.00 | 3095.0 |
| $0.677\text{PAH1} + 3.517\text{H} \Rightarrow \text{Alm} + \text{C}_2\text{H}_4$ | 1.360e+23 | -2.80 | 6180.8 |
| $\text{Alm} + \text{C}_4\text{H}_4 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{C}_2\text{H} + 1.258\text{H}_2$ | 4.000e+13 | 0.00 | 10000.0 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{C}_2\text{H} + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{C}_4\text{H}_4$ | 8.791e+18 | -1.58 | 4250.0 |
| $\text{Alm} + \text{C}_4\text{H}_6 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{C}_2\text{H}_3 + 1.258\text{H}_2$ | 3.200e+11 | 0.00 | 957.5 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{C}_2\text{H}_3 + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{C}_4\text{H}_6$ | 6.785e+14 | -1.24 | 861.7 |
| $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{CH}_2 \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + 3.517\text{H}$ | 2.400e+14 | 0.00 | 0.0 |
| $0.677\text{PAH1} + 3.517\text{H} \Rightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{CH}_2$ | 1.705e+31 | -3.96 | 33973.3 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{O} + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{CH}_2\text{HCO}$ | 3.000e+08 | 1.45 | 450.0 |
| $\text{Alm} + \text{CH}_2\text{HCO} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{O} + 1.258\text{H}_2$ | 3.803e-07 | 5.19 | 1876.2 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{O} + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{Alm} + \text{CH}_3 + \text{CO}$ | 1.920e+07 | 1.83 | 110.0 |
| $\text{Alm} + \text{CH}_3 + \text{CO} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{O} + 1.258\text{H}_2$ | 9.869e-17 | 7.62 | -1126.5 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{O} + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ | 2.200e+13 | 0.00 | 2265.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{O} + 1.258\text{H}_2$ | 1.868e+01 | 2.96 | 4557.3 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{OH} + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ | 1.300e+13 | 0.00 | 5300.0 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{OH} + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{O}$ | 1.400e+12 | 0.00 | 0.0 |
| $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow 0.677\text{PAH1} + \text{OH} + 1.258\text{H}_2$ | 1.073e+04 | 2.19 | 6994.4 |
| $0.677\text{PAH1} + \text{O}_2 + 1.258\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_2\text{HCO}$ | 1.880e+11 | 0.00 | 3758.7 |

| | | | |
|------------------------------------|-----------|-------|---------|
| C6H5O+CH2HCO=>0.677PAH1+O2+1.258H2 | 1.039e-01 | 3.08 | 8255.2 |
| C5H5+H2CCCH=>0.677PAH1+1.258H2 | 1.000e+13 | 0.00 | 4174.0 |
| C7H7+CH3=>0.677PAH1+2.258H2 | 1.060e+26 | -4.00 | 2650.0 |
| C5H5+H2CCCH=>0.677PAH1+2.517H | 1.500e+35 | -7.18 | 4234.0 |
| 0.677PAH1+2.517H=>C5H5+H2CCCH | 1.391e+44 | -8.84 | 4532.8 |
| A1+C2H=>0.677PAH1+0.758H2 | 7.000e+38 | -8.02 | 8200.0 |
| A1m+C2H2=>0.677PAH1+0.758H2 | 2.000e+14 | 0.00 | 5878.0 |
| A1m+C2H3=>0.677PAH1+2.517H | 9.400e+00 | 4.14 | 11617.0 |
| 0.677PAH1+2.517H=>A1m+C2H3 | 9.138e+07 | 2.48 | 13085.0 |
| C5H5+C4H4=>0.762PAH1+2.832H | 6.000e+11 | 0.00 | 5030.0 |
| 0.762PAH1+2.832H=>C5H5+C4H4 | 1.292e+23 | -1.74 | 29319.1 |
| A1m+H2CCCH=>0.762PAH1+0.916H2 | 3.860e+11 | 0.00 | 6850.5 |
| 0.762PAH1+0.916H2=>A1m+H2CCCH | 3.047e+28 | -3.24 | 70042.2 |
| C4H6+A1m=>0.762PAH1+CH3+0.916H2 | 1.420e+13 | 0.00 | 14000.0 |
| 0.762PAH1+CH3+0.916H2=>C4H6+A1m | 7.516e+16 | -0.62 | 29562.4 |
| A1m+C3H4=>0.762PAH1+2.832H | 1.000e+16 | 0.00 | 16600.0 |
| 0.762PAH1+2.832H=>A1m+C3H4 | 1.149e+26 | -2.02 | 33597.3 |
| 0.762PAH1+O+0.916H2=>C7H7+HCCO | 2.000e+13 | 0.00 | 2000.0 |
| C7H7+HCCO=>0.762PAH1+O+0.916H2 | 4.473e+04 | 1.45 | 3706.0 |
| C7H7+C2H2=>0.762PAH1+2.832H | 6.000e+11 | 0.00 | 5030.0 |
| 0.762PAH1+2.832H=>C7H7+C2H2 | 1.385e+19 | -1.12 | 12329.4 |
| 0.762PAH1+2.832H=>A1+H2CCCH | 2.000e+14 | 0.00 | 24500.0 |
| A1+H2CCCH=>0.762PAH1+2.832H | 1.343e+04 | 1.98 | 18548.0 |
| 0.762PAH1+OH+0.916H2=>C7H7+CH2CO | 1.000e+13 | 0.00 | 5000.0 |
| C7H7+CH2CO=>0.762PAH1+OH+0.916H2 | 4.102e+08 | 0.61 | 9072.0 |
| C5H5+H2CCCCH=>0.762PAH1+0.916H2 | 1.000e+13 | 0.00 | 4174.0 |
| 0.762PAH1+0.916H2=>C5H5+H2CCCCH | 2.387e+30 | -2.90 | 77128.0 |
| C5H5+C5H6=>0.762PAH1+CH3+0.916H2 | 9.630e+13 | 1.63 | 29972.0 |
| 0.762PAH1+CH3+0.916H2=>C5H5+C5H6 | 4.264e+15 | 1.49 | 40809.6 |
| C5H5+C4H2=>0.762PAH1+0.416H2 | 1.200e+12 | 0.00 | 5030.0 |
| 0.762PAH1+0.416H2=>C5H5+C4H2 | 4.822e+25 | -2.54 | 59853.2 |
| 2.0C5H5=>0.762PAH1+CH3+0.416H2 | 2.500e+12 | 0.00 | 4811.0 |
| 0.762PAH1+CH3+0.416H2=>2.0C5H5 | 1.327e+13 | 0.06 | 16471.2 |
| A1m+A1=>1.016PAH1+2.775H | 1.100e+23 | -2.92 | 7450.0 |
| 1.016PAH1+2.775H=>A1m+A1 | 2.203e+29 | -4.40 | 8404.7 |
| 2.0A1m=>1.016PAH1+0.888H2 | 2.000e+19 | -2.05 | 1450.0 |
| 1.016PAH1+0.888H2=>2.0A1m | 2.061e+32 | -4.79 | 59736.4 |
| 2.0A1m=>1.016PAH1+1.775H | 2.300e-01 | 4.62 | 14500.0 |
| 1.016PAH1+1.775H=>2.0A1m | 2.898e+05 | 3.20 | 15273.9 |
| C4H6+A1m=>0.847PAH1+H2+2.146H | 5.000e+11 | 0.00 | 1503.5 |
| A1m+H2CCCCH=>0.847PAH1+0.573H2 | 3.180e+23 | -3.20 | 2130.0 |
| 0.847PAH1+0.573H2=>A1m+H2CCCCH | 5.783e+41 | -6.34 | 83987.3 |
| A1m+H2CCCCH=>0.847PAH1+1.146H | 2.000e-10 | 7.10 | 786.2 |
| 0.847PAH1+1.146H=>A1m+H2CCCCH | 2.501e+01 | 5.30 | 25253.1 |

| | | | |
|-------------------------------|-----------|-------|---------|
| A1m+C4H4=>0.847PAH1+2.146H | 3.300e+33 | -5.70 | 12750.0 |
| 0.847PAH1+2.146H=>A1m+C4H4 | 4.706e+45 | -7.66 | 45901.7 |
| C7H7+H2CCCH=>0.847PAH1+3.146H | 4.000e+11 | 0.00 | 7000.0 |
| 2.0C5H5=>0.847PAH1+3.146H | 3.000e+16 | 0.00 | 23625.0 |
| DUPLICATE | | | |
| 2.0C5H5=>0.847PAH1+3.146H | 4.530e+05 | 1.83 | 18041.0 |
| DUPLICATE | | | |
| END | | | |

Literaturverzeichnis

- [1] Agafonov, G.L.;Bilera, I.V.;Vlasov, P.A.;Kolbanovskii, Y. A.;Smirnov, V.N.;Tereza, A.M.: *Soot Formation During The Pyrolysis And Oxidation Of Acetylene And Ethylene In Shock Waves*. Kinetics and Catalysis Vol. 56, pp. 12 - 30, 2015.
- [2] Agafonov, G.L.;Naydenova, I.;Vlasov, P.A.;Warnatz, J.: *Detailed Kinetic Modeling Of Soot Formation In Shock Tube Pyrolysis And Oxidation Of Toluene and n-Heptane*. Proceedings of the Combustion Institute 31, pp. 575 - 583, 2007.
- [3] Agafonov, G.L.;Vlasov, P.A.;Smirnov, V.N.: *Soot Formation In The Pyrolysis Of Benzene, Methylbenzene and Ethylbenzene In Shock Waves*. Kinetics and Catalysis Vol. 52, pp. 358 - 370, 2011.
- [4] Aghsaee, M.;Dürstein, S.H.;Herzler, J.;Böhm, H.;Fikri, M.;Schulz, C.: *Influence of molecular hydrogen on acetylene pyrolysis: Experiment and modeling*. Combustion and Flame Vol. 161, pp. 377 - 386, 2014.
- [5] Ammann, M.;Kalberer, M.;Jost, D.T.;Tobler, L.;Rössler, E.;Piguet, D.;Gäggeler, H.W.;Baltensperger, U.: *Heterogeneous Production Of Nitrous Acid On Soot In Polluted Air Masses*. Nature Vol. 395, pp. 157 - 160, 1998.
- [6] Anand, M.S.;Eggels, R.;Staufer, M.;Zedda, M.;Zhu, J.: *An Advanced Unstructured-Grid Finite-Volume Design System For Gas Turbine Combustion Analysis*. Proceedings of the ASME 2013 Gas Turbine India Conference, GTINDIA2013-3537, 2013.
- [7] Appel, J.;Bockhorn, H.;Frenklach, M.: *Kinetic Modeling Of Soot Formation With Detailed Chemistry And Physics: Laminar Premixed Flames Of C₂ Hydrocarbons*. Combustion and Flame Vol. 121, pp. 122 - 136, 2000.
- [8] Balthasar, M.;Kraft, M.: *A Stochastic Approach To Calculate The Particle Size Distribution Function Of Soot Particles In Laminar Premixed Flames*. Combustion and Flame Vol. 133, pp. 289 - 298, 2003.
- [9] Balthasar, M.;Mauss, F.;Pfitzner, M.;Mack, A.: *Implementation And Validation Of A New Soot Model And Application To Aeroengine Combustors*. ASME-00-GT-142, 2000.
- [10] Beyersdorf, A.J.;Timko, M.T.;Ziemba, L.D.;Bulzan, D.;Corporan, E.;Herndon, S.C.;Howard, R.;Miake-Lye, R.;Thornhill, K.L.;Winstead, E.;Wey, C.;Yu, Z.;Anderson, B.E.: *Reductions In Aircraft Particulate Emissions Due To The Use Of Fischer-Tropsch Fuels*. Atmospheric Chemistry and Physics Vol. 14, pp. 11 - 23, 2014.

- [11] Bisetti, F.;Blanquart, G.;Mueller, M.E.;Pitsch, H.: *On The Formation And Early Evolution Of Soot In Turbulent Nonpremixed Flames*. Combustion and Flame Vol. 159, pp. 317 - 335, 2012.
- [12] Blacha, T.: *Effiziente Rußmodellierung in laminaren und turbulenten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2012.
- [13] Blacha, T.;Di Domenico, M.;Gerlinger, P.;Aigner, M.: *Soot Modeling In Partially Premixed C₂H₄/Air Flames*. AIAA-2010-1516, 2010.
- [14] Blacha, T.;Di Domenico, M.;Gerlinger, P.;Aigner, M.: *Soot Predictions In Premixed And Non-Premixed Flames Using A Sectional Approach For PAHs And Soot*. Combustion and Flame Vol. 159, pp. 181 - 193, 2011.
- [15] Blacha, T.;Di Domenico, M.;Köhler, M.;Gerlinger, P.;Aigner, M.: *Soot Modeling In A Turbulent Unconfined C₂H₄/Air Jet Flame*. AIAA-2011-0114, 2011.
- [16] Blacha, T.;Di Domenico, M.;Rachner, M.;Gerlinger, P.;Aigner, M.: *Modeling Of Soot And NO_x In A Full Scale Turbine Engine Combustor With Detailed Chemistry*. ASME-GT2011-45084, 2011.
- [17] Blacha, T.;Di Domenico, M.;Slavinskaya, N.A.;Gerlinger, P.;Aigner, M.: *Modeling Of Soot Size Distributions In Partially Premixed C₂H₄/Air Flames*. AIAA-2011-0414, 2011.
- [18] Blanquart, G.;Pepiot-Desjardins, P.;Pitsch, H.: *Chemical Mechanism For High Temperature Combustion Of Engine Relevant Fuels With Emphasis On Soot Precursors*. Combustion and Flame Vol. 156, pp. 588 - 607, 2009.
- [19] Blanquart, G.;Pitsch, H.: *Modeling Soot Formation In Kerosene And Fuel Surrogates Combustion*. Western States Section Of The Combustion Institute - Paper # 08S-31, 2008.
- [20] Bockhorn, H.: *Soot Formation In Combustion: Mechanisms And Models*. Springer, 1994.
- [21] Bockhorn, H.: *Soot Formation And Oxidation*. NATO Science Series Vol. 547, pp. 205 - 239, 2000.
- [22] Bockhorn, H.;D'Anna, A.;Sarofim, A.F.;Wang, H.: *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles*. KIT Scientific Publishing, 2009.
- [23] Bockhorn, H.;Fetting, F.;Heddrich, A.;Wannemacher, G.: *Untersuchung der Bildung und des Wachstums von Rußteilchen in vorgemischten Kohlenwasserstoff-Sauerstoff Unterdruckflammen*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 91, S. 819 - 825, 1987.
- [24] Bockhorn, H.;Fetting, F.;Wenz, H.W.: *Investigation Of The Formation Of High Molecular Hydrocarbons And Soot In Premixed Hydrocarbon-Oxygen Flames*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 87, S. 1067 - 1073, 1983.

- [25] Bockhorn, H.;Geitlinger, H.;Jungfleisch, B.;Lehre, T.;Schön, A.;Streibel, T.;Suntz, R.: *Progress In Characterization Of Soot Formation By Optical Methods*. Physical Chemistry Chemical Physics 4, pp. 3780 - 3793, 2002.
- [26] Brehm, N.;Baker, S.J.;Jones, S.P.: *A Three Step NO_x Reduction Programme: „Achievements With The Single Annular Low-NO_x Combustor For The BR700 Engine Family“*. ASME-97-GT-145, 1997.
- [27] Burkhardt, U.;Kärcher, B.: *Global Radiative Forcing From Contrail Cirrus*. Nature Climate Change Vol. 1, pp. 54 - 58, 2011.
- [28] Carbonell, D.;Oliva, A.;Perez-Segarra, C.D.: *Implementation Of Two-Equation Soot Flamelet Models For Laminar Diffusion Flames*. Combustion and Flame Vol. 156, pp. 621 - 632, 2008.
- [29] Castaldi, M.J.;Marinov, N.M.;Melius, C.F.;Huang, J.;Senkan, S.M.;Pitz, W.J.;Westbrook, C.K.: *Experimental And Modeling Investigation Of Aromatic And Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation In A Premixed Ethylene Flame*. 26th International Symposium On Combustion, pp. 693 - 702, 1996.
- [30] Chan, M.-L.;Moody, K.N.;Mullins, J.R.;Williams, A.: *Low-Temperature Oxidation Of Soot*. Fuel 66, pp. 1694 - 1698, 1987.
- [31] Chin, J.S.;Lefebvre, A.H.: *Steady State Evaporation Characteristics Of Hydrocarbon Fuel Drops*. AIAA-82-1176, 1982.
- [32] Chin, J.S.;Lefebvre, A.H.: *The Role Of The Heat-up Period In Fuel Drop Evaporation*. AIAA-83-0068, 1983.
- [33] Colket, M.B.: *Pyrolysis Of C₆H₆*. Symposium On Chemical Mechanisms Associated With Combustion, pp. 98 - 104, 1986.
- [34] Colket, M.B.: *The Pyrolysis Of Acetylene And Vinylacetylene In A Single-Pulse Shock Tube*. 21st International Symposium On Combustion, pp. 851 - 864, 1988.
- [35] Dagaut, P.;Gail, S.: *Chemical Kinetic Study of the Effect of a Biofuel Additive on Jet-A1 Combustion*. The Journal Of Physical Chemistry A Vol. 111, pp. 3992 - 4000, 2007.
- [36] Dahlquist, G.G.: *A Special Stability Problem For Linear Multistep Methods*. BIT Numerical Mathematics 3, pp. 27 - 43, 1963.
- [37] Dahlquist, G.G.: *On Accuracy And Unconditional Stability Of Linear Multistep Methods For Second Order Differential Equations*. BIT Numerical Mathematics 18, pp. 133 - 136, 1978.
- [38] Di Domenico, M.: *Numerical Simulation Of Soot Formation In Turbulent Flows*. Ph.D. Thesis, University of Stuttgart, 2008.

- [39] Di Domenico, M.;Gerlinger, P.;Aigner, M.: *Development And Validation Of A New Soot Formation Model For Gas Turbine Combustor Simulations*. Combustion and Flame Vol. 157, pp. 246 - 258, 2010.
- [40] Douté, C.;Delfau, J.L.;Akrich, R.;Vovelle, C.: *Chemical Structure Of Atmospheric Pressure Premixed n-Decane and Kerosene Flames*. Combustion Science and Technology Vol. 106, pp. 327 - 344, 1995.
- [41] Dworkin, S.B.;Zhang, Q.;Guo, H.;Liu, F.;Smallwood, G.J.;Thomson, M.J.: *Numerical Modelling Of PAH Formation And Soot Inception In The Central/Pyrolysis Region Of An Ethylene/Air Diffusion Flame*. Proceedings of Combustion Institute - Canadian Section, Spring Technical Meeting, May 9 - 12, 2010.
- [42] Dworkin, S.B.;Zhang, Q.;Thomson, M.J.;Slavinskaya, N.A.;Riedel, U.: *Application Of An Enhanced PAH Growth Model To Soot Formation In A Laminar Coflow Ethylene/Air Diffusion Flame*. Combustion and Flame Vol. 158, pp. 1682 - 1695, 2011.
- [43] Eaves, N.A.;Dworkin, S.B.;Thomson, M.J.: *The Importance Of Reversibility In Modeling Soot Nucleation And Condensation Processes*. Proceedings of the Combustion Institute 35, pp. 1787 - 1794, 2015.
- [44] Eberle, C.;Blacha, T.;Gerlinger, P.;Aigner, M.: *Numerical Simulations Of Soot And NO_x Distributions In A Full Scale Aero-Engine Combustor At Two Different Flight Altitudes*. AIAA-2014-0132, 2014.
- [45] Eberle, C.;Gerlinger, P.;Aigner, M.: *A Sectional PAH Model With Reversible PAH Chemistry For CFD Soot Simulations*. submitted to Combustion and Flame, 2017.
- [46] Eberle, C.;Gerlinger, P.;Geigle, K.P.;Aigner, M.: *Numerical Investigation Of Transient Soot Evolution Processes In An Aero-Engine Model Combustor*. Combustion Science and Technology Vol. 187, pp. 1841 - 1866, 2015.
- [47] Edelman, R.B.;Harsha, P.T.: *Laminar And Turbulent Gas Dynamics In Combustors - Current Status*. Progress in Energy and Combustion Science Vol. 4, pp. 1 - 62, 1978.
- [48] El Bakali, A.;Delfau, J.L.;Akrich, R.;Vovelle, C.: *Measurement Of Soot Volume Fraction And Gaseous Species Concentrations In Premixed N-Heptane And Iso-Octane Flames*. Journal de Chimie Physique et de Physio-Chimie Biologique Vol. 94, pp. 1659 - 1673, 1997.
- [49] El Shanawany, M.S.;Lefebvre, A.H.: *Airblast Atomization: Effect Of Linear Scale On Mean Drop Size*. Journal of Energy Vol. 4, pp. 184 - 189, 1980.
- [50] Fenimore, C.P.;Jones, G.W.: *Oxidation Of Soot By Hydroxyl Radicals*. Journal of Physical Chemistry Vol. 71, pp. 593 - 597, 1967.
- [51] Ferziger, J.H.;Perić, M.: *Numerische Strömungsmechanik*. Springer, 2008.

- [52] Fiolitakis, A.: *Numerische Berechnung von Stickoxiden in turbulenten Flammen mit Transportgleichungs-PDF-Verfahren*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2014.
- [53] Fiolitakis, A.;Ess, P.R.;Gerlinger, P.;Aigner, M.: *Modeling Of Heat Transfer And Differential Diffusion In Transported PDF Methods*. Combustion and Flame Vol. 161, pp. 2107 - 2119, 2014.
- [54] Frenklach, M.: *Method Of Moments With Interpolative Closure*. Chemical Engineering Science 57, pp. 2229 - 2239, 2002.
- [55] Frenklach, M.: *Reaction Mechanism Of Soot Formation In Flames*. Physical Chemistry Chemical Physics 4, pp. 2028 - 2037, 2002.
- [56] Frenklach, M.;Clary, D.W.;Gardiner, W.C.;Stein, S.E.: *Detailed Kinetic Modeling Of Soot Formation In Shock-Tube Pyrolysis Of Acetylene*. 20th International Symposium On Combustion, pp. 887 - 901, 1985.
- [57] Frenklach, M.;Gardiner, W.C.;Stein, S.E.;Clary, D.W.;Yuan, T.: *Mechanism Of Soot Formation In Acetylene-Oxygen Mixtures*. Combustion Science and Technology Vol. 50, pp. 79 - 115, 1986.
- [58] Frenklach, M.;Harris, S.J.: *Aerosol Dynamics Modeling Using The Method Of Moments*. Journal of Colloid and Interface Science Vol. 118, pp. 252 - 261, 1987.
- [59] Frenklach, M.;Wang, H.: *Detailed Modeling Of Soot Particle Nucleation And Growth*. 23rd International Symposium On Combustion, pp. 1559 - 1565, 1990.
- [60] Frohn, A.: *Einführung in die Technische Thermodynamik*. Wittwer-Hochschul-Skripten, 1998.
- [61] Gear, C.W.: *The Simultaneous Numerical Solution Of Differential-Algebraic Equations*. IEEE Transactions on Circuit Theory 18, pp. 89 - 95, 1971.
- [62] Geigle, K.P.;Hadeif, R.;Meier, W.: *Soot Formation And Flame Characterization Of An Aero-Engine Model Combustor Burning Ethylene At Elevated Pressure*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power Vol. 136, 021505, 2014.
- [63] Geigle, K.P.;Köhler, M.;O'Loughlin, W.;Meier, W.: *Investigation Of Soot Formation In Pressurized Swirl Flames By Laser Measurements Of Temperature, Flame Structures And Soot Concentrations*. Proceedings of the Combustion Institute 35, pp. 3373 - 3380, 2015.
- [64] Gerlinger, P.: *Numerische Verbrennungssimulation*. Springer, 2005.
- [65] Gordon, S.;McBride, J.: *A Fortran Computer Program For Calculation Of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident And Reflected Shocks And Chapman-Jouget Detonations*. NASA SP-273, 1971.
- [66] Gosmanm, A.D.;Ioannides, E.: *Aspects Of Computer Simulation Of Liquid-Fueled Combustors*. Journal of Energy Vol. 7, pp. 482 - 490, 1983.

- [67] Grosschmidt, D.;Habisreuther, P.;Bockhorn, H.: *Calculation Of The Size Distribution Function Of Soot Particles In Turbulent Diffusion Flames*. Proceedings of the Combustion Institute 31, pp. 657 - 665, 2007.
- [68] Haudiquert, M.;Cessou, D.;Stepowski, D.;Coppalle, A.: *OH And Soot Concentration Measurements In A High-Temperature Laminar Diffusion Flame*. Combustion and Flame Vol. 111, pp. 338 - 349, 1997.
- [69] Hidaka, Y.;Hattori, K.;Okuno, T.;Inami, K.;Abe, T.;Koike, T.: *Shock-Tube And Modeling Study Of Acetylene Pyrolysis And Oxidation*. Combustion and Flame Vol. 107, pp. 401 - 417, 1996.
- [70] Hidaka, Y.;Nishimori, T.;Sato, K.;Henmi, Y.;Okuda, R.;Inami, K.;Higashihara, T.: *Shock-Tube And Modeling Study Of Ethylene Pyrolysis And Oxidation*. Combustion and Flame Vol. 117, pp. 755 - 776, 1999.
- [71] Hong, S.;Wooldridge, M.S.;Im, H.G.;Assanis, D.N.;Pitsch, H.: *Development And Application Of A Comprehensive Soot Model For 3D CFD Reacting Flow Studies In A Diesel Engine*. Combustion and Flame Vol. 143, pp. 11 - 26, 2005.
- [72] Hong, Z.;Davidson, D.F.;Hanson, R.K.: *Shock Tube Studies Of Soot Formation In Heptane And Heptane/DME Mixtures*. AIAA-2007-774, 2007.
- [73] Honnet, S.;Seshadri, K.;Niemann, U.;Peters, N.: *A Surrogate Fuel For Kerosene*. Proceedings of the Combustion Institute 32, pp. 485 - 492, 2009.
- [74] Howard, J.B.: *Kinetic Models And Data Used In Calculations*. <http://web.mit.edu/anish/www/mitsootmodel1atmsymp2004.mec>, 2011.
- [75] Hu, D.: *Modellierung und Modellentwicklung der Rußbildung bei hohem Druck in vorge-mischten Verbrennungssystemen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
- [76] ICAO Engine Exhaust Emissions Data Bank. <http://www.easa.europa.eu/document-library/icao-aircraft-engine-emissions-databank>, 2016.
- [77] Inal, F.;Senkan, S.M.: *Effects Of Equivalence Ration On Species And Soot Concentrations In Premixed N-Heptane Flames*. Combustion and Flame Vol. 131, pp. 16 - 28, 2002.
- [78] Inal, F.;Tayfur, G.;Melton, T.R.;Senkan, S.M.: *Experimental And Artificial Neural Network Modeling Study On Soot Formation In Premixed Hydrocarbon Flames*. Fuel Vol. 82, pp. 1477 - 1490, 2003.
- [79] Indarto, A.: *Soot Growth Mechanisms From Polyynes*. Environmental Engineering Science Vol. 26, pp. 2028 - 2037, 2009.
- [80] International Civil Aviation Organization: *Airport Air Quality Manual*. Doc 9889, 2011.

- [81] Ivanova, E.: *Numerical Simulations Of Turbulent Mixing In Complex Flows*. Ph.D. Thesis, University of Stuttgart, 2012.
- [82] Jahangirian, S.;McEnally, C.S.;Gomez, A.: *Experimental Study Of Ethylene Counterflow Diffusion Flames Perturbed By Trace Amounts Of Jet Fuel And Jet Fuel Surrogates Under Incipiently Sooting Conditions*. Combustion and Flame Vol. 156, pp. 1799 - 1809, 2009.
- [83] Jensen, E.J.;Toon, O.B.: *The Potential Impact Of Soot Particles From Aircraft Exhaust On Cirrus Clouds*. Geophysical Research Letters Vol. 24, pp. 249 - 252, 1997.
- [84] Jones, W.P.;Launder, B.E.: *The Prediction Of Laminarization With A Two-Equation Model Of Turbulence*. International Journal Of Heat And Mass Transfer 15, pp. 301 - 314, 1972.
- [85] Ju, J.;Raman, S.;Green, W.H.: *Accurate And Efficient Method For Predicting Thermochemistry Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Bond-Centered Group Additivity*. Journal Of The American Chemical Society Vol. 126, pp. 12685 - 12700, 2004.
- [86] Ju, Y.;Guo, H.;Liu, F.;Kaoru, M.: *Effects Of The Lewis Number And Radiative Heat Loss On The Bifurcation And Extinction Of CH_4/O_2-N_2-He Flames*. Journal Of Fluid Mechanics 379, pp. 165 - 190, 1999.
- [87] Kazakov, A.;Wang, H.;Frenklach, M.: *Detailed Modeling Of Soot Formation In Laminar Premixed Ethylene Flames At A Pressure Of 10 Bar*. Combustion and Flame Vol. 100, pp. 111 - 120, 1995.
- [88] Kee, R.J.;Rupley, F.M.;Meeks, E.;Miller, J.A.: *CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package For The Analysis Of Gasphase Chemical And Plasma Kinetics*. Sandia Report SAND96-8216, 1996.
- [89] Kellerer, H.;Müller, A.;Bauer, H.-J.;Wittig, S.: *Soot Formation In A Shock Tube Under Elevated Pressure Conditions*. Combustion Science and Technology Vol. 113, pp. 67 - 80, 1996.
- [90] Kennedy, I.M.: *The Health Effects Of Combustion-Generated Aerosols*. Proceedings of the Combustion Institute 31, pp. 2757 - 2770, 2007.
- [91] Kennedy, I.M.;Yam, C.;Rapp, D.C.;Santoro, R.J.: *Modeling And Measurement Of Soot And Species In A Laminar Diffusion Flame*. Combustion and Flame Vol. 107, pp. 368 - 382, 1996.
- [92] Khan, I.M.;Greeves, G.;Probert, D.M.: *Prediction Of Soot And Nitric Oxide Concentrations In Diesel Engine Exhaust*. Air Pollution Control In Transport Engine, pp. 205 - 217, The Institution of Mechanical Engineers, London, 1971.
- [93] Köhler, M.;Geigle, K.P.;Blacha, T.;Gerlinger, P.;Meier, W.: *Experimental Characterization And Numerical Simulation Of A Sooting Lifted Turbulent Jet Diffusion Flame*. Combustion and Flame Vol. 159, pp. 2620 - 2635, 2012.

- [94] Köhler, M.;Geigle, K.P.;Meier, W.;Crosland, B.M.;Thomson, K.A.;Smallwood, G.J.: *Sooting Turbulent Jet Flame: Characterization And Quantitative Soot Measurement*. Applied Physics B Vol. 104, pp. 409 - 425, 2011.
- [95] Khosousi, A.;Dworkin, S.B.: *Detailed Modelling Of Soot Oxidation By O₂ And OH In Laminar Diffusion Flames*. Proceedings of the Combustion Institute 35, pp. 1903 - 1910, 2015.
- [96] Khosousi, A.;Dworkin, S.B.: *Soot Surface Reactivity During Surface Growth And Oxidation In Laminar Diffusion Flames*. Combustion and Flame Vol. 162, pp. 4523 - 4532, 2015.
- [97] Khosousi, A.;Liu, F.;Dworkin, S.B.;Eaves, N.A.;Thomson, M.J.;He, X.;Dai, Y.;Gao, Y.;Liu, F.;Shuai, S.;Wang, J.: *Experimental And Numerical Study Of Soot Formation In Laminar Coflow Diffusion Flames Of Gasoline/Ethanol Blends*. Combustion and Flame Vol. 162, pp. 3925 - 3933, 2015.
- [98] Klinger, H.;Bake, S.;Vogt, H.F.;Knieschke, D.;Schober, P.: *Altitude Testing Of The E3E Core Engine*. ASME-GT2011-45876, 2011.
- [99] Kolmogorov, A.N.;Obukhov, A.M.;Jaglom, A.M.;Monin, A.S.: *Sammelband zur statistischen Theorie der Turbulenz*. Akademie-Verlag Berlin, 1958.
- [100] Krestinin, A.V.: *On The Mechanism Of Soot Formation From Acetylene*. Chemical Physics Reports Vol. 13, pp. 191 - 210, 1994.
- [101] Krestinin, A.V.: *Polyne Model Of Soot Formation Process*. 27th International Symposium On Combustion, pp. 1557 - 1563, 1998.
- [102] Krestinin, A.V.: *Detailed Modeling Of Soot Formation In Hydrocarbon Pyrolysis*. Combustion and Flame Vol. 121, pp. 513 - 524, 2000.
- [103] Kuzmin, D.: *Introduction To Computational Fluid Dynamics*. <http://www.mathematik.uni-dortmund.de/~kuzmin/cfdintro/cfd.html>, TU Dortmund University, 2010.
- [104] Lahl, U.;Steven, W.: *Feinstaub - eine gesundheitspolitische Herausforderung*. Pneumologie 59, S. 704 - 714, 2005.
- [105] Lammel, O.;Geigle, K.P.;Luckcrath, R.;Meier, W.;Aigner, M.: *Investigation Of Soot Formation And Oxidation In A High-Pressure Gas Turbine Model Combustor By Laser Techniques*. ASME-GT2007-27902, 2007.
- [106] Lazik, W.;Doerr, T.;Bake, S.;Bank, R.;Rackwitz, L.: *Development Of Lean-Burn Low-NO_x Combustion Technology At Rolls-Royce Deutschland*. Proceedings of the ASME Turbo Expo 2008, GT2008-51115, 2008.
- [107] Lee, K.B.;Thring, M.W.;Beér, J.M.: *On The Rate Of Combustion Of Soot In A Laminar Soot Flame*. Combustion and Flame Vol. 6, pp. 137 - 145, 1962.

- [108] Lee, S.Y.;Turns, S.R.;Santoro, R.J.: *Measurements Of Soot, OH, And PAH Concentrations In Turbulent Ethylen/Air Jet Flames*. Combustion and Flame Vol. 156, pp. 2264 - 2275, 2009.
- [109] Lefebvre, A.H.: *Atomization And Sprays*. Taylor & Francis, 1989.
- [110] Lefebvre, A.H.;Ballal, D.R.: *Gas Turbine Combustion Alternative Fuels And Emissions*. CRC Press, 2010.
- [111] Leung, K.M.;Lindstedt, P.;Jones, W.P.: *A Simplified Reaction Mechanism For Soot Formation In Nonpremixed Flames*. Combustion and Flame Vol. 87, pp. 289 - 305, 1991.
- [112] Lindstedt, P.: *Simplified Soot Nucleation And Surface Growth Steps For Non-Premixed Flames*. in: *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, Bockhorn, H. (Ed.), Springer, 1994.
- [113] Liu, F.;Guo, H.;Smallwood, G.J.;Gülder, Ö.L.: *Effects Of Gas And Soot Radiation On Soot Formation In A Coflow Laminar Ethylene Diffusion Flame*. Journal Of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 73, pp. 409 - 421, 2002.
- [114] Liu, F.;Guo, H.;Smallwood, G.J.;Gülder, Ö.L.: *Numerical Modelling Of Soot Formation And Oxidation In Laminar Coflow Non-Smoking And Smoking Ethylene Diffusion Flames*. Combustion Theory and Modelling 7, pp. 301 - 315, 2003.
- [115] Lopez-Parra, F.;Turan, A.: *Computational Study On The Effect Of Turbulence Intensity And Pulse Frequency In Soot Concentration In An Acetylene Diffusion Flame*. Computational Science - ICCS 2005, LNCS 3516, pp. 120 - 128, 2005.
- [116] Lopez-Parra, F.;Turan, A.: *Computational Study On The Effects Of Non-Periodic Flow Perturbations On The Emissions Of Soot and NO_x In A Confined Turbulent Methane/Air Diffusion Flame*. Combustion Science and Technology Vol. 179, pp. 1361 - 1384, 2007.
- [117] Magnussen, B.F.;Hjertager, B.H.: *On Mathematical Modeling Of Turbulent Combustion With Special Emphasis On Soot Formation And Combustion*. 16th International Symposium On Combustion, pp. 719 - 729, 1977.
- [118] Mahmoud, S.M.;Nathan, G.J.;Medwell, P.R.;Dally, B.B.;Alwahabi, Z.T.: *Simultaneous Planar Measurements Of Temperature And Soot Volume Fraction In A Turbulent Non-Premixed Jet Flame*. Proceedings of the Combustion Institute 35, pp. 1931 - 1938, 2015.
- [119] Malewicki, T.: *Development Of A Jet-A Chemical Surrogate Model Using High Pressure Shock Tube Speciation Data*. Ph.D. Thesis, University of Illinois, Chicago, 2012.
- [120] Malewicki, T.;Brezinsky, K.: *Experimental And Modeling Study On The Pyrolysis And Oxidation Of n-Decane and n-Dodecane*. Proceedings of the Combustion Institute 34, pp. 361 - 368, 2013.

- [121] Mathur, S.;Tondon, P.K.;Saxena, S.C.: *Thermal Conductivity Of Binary, Ternary And Quaternary Mixtures Of Rare Gases*. Molecular Physics 12, pp. 569 - 579, 1967.
- [122] Mauß, F.: *Entwicklung eines kinetischen Modells der Rußbildung mit schneller Polymerisation*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1997.
- [123] Mauss, F.;Bockhorn, H.: *Soot Formation In Premixed Hydrocarbon Flames: Prediction Of Temperature And Pressure Dependence*. Zeitschrift für Physikalische Chemie Bd. 188, S. 45 - 60, 1995.
- [124] McEnally, C.S.;Pfefferle, L.D.: *Experimental Study Of Nonfuel Hydrocarbons And Soot In Coflowing Partially Premixed Ethylene/Air Flames*. Combustion and Flame Vol. 121, pp. 575 - 592, 2000.
- [125] Megaridis, C.M.;Dobbins, R.A.: *Comparison Of Soot Growth And Oxidation In Smoking And Non-Smoking Ethylene Diffusion Flames*. Combustion Science and Technology Vol. 66, pp. 1 - 16, 1989.
- [126] Miller, J.A.;Pilling, M.J.;Troe, J.: *Unravelling Combustion Mechanisms Through A Quantitative Understanding Of Elementary Reactions*. Proceedings of the Combustion Institute 30, pp. 43 - 88, 2005.
- [127] Moghiman, M.;Hosseini, N.;Raad, M.H.;Javadi, M.: *Experimental And Numerical Studies Of Carbon Black Formation Through Thermal Decomposition Of Waste Natural Gas*. IMECE2008-68883, 2008.
- [128] Moss, J.B.;Aksit, I.M.: *Modelling Soot Formation In A Laminar Diffusion Flame Burning A Surrogate Kerosene Fuel*. Proceedings Of The Combustion Institute 31, pp. 3139 - 3146, 2007.
- [129] Moss, J.B.;Stewart, C.D.;Young, K.J.: *Modeling Soot Formation And Burnout In A High Temperature Laminar Diffusion Flame Burning Under Oxygen-Enriched Conditions*. Combustion and Flame Vol. 101, pp. 491 - 500, 1995.
- [130] Mueller, M.E.;Blanquart, G.;Pitsch, H.: *Hybrid Method Of Moments For Modeling Soot Formation And Growth*. Combustion and Flame Vol. 156, pp. 1143 - 1155, 2009.
- [131] Mueller, M.E.;Pitsch, H.: *LES Model For Sooting Turbulent Nonpremixed Flames*. Combustion and Flame Vol. 159, pp. 2166 - 2180, 2012.
- [132] Mueller, M.E.;Pitsch, H.: *Large Eddy Simulation Of Soot Evolution In An Aircraft Combustor*. Physics of Fluids Vol. 25, 110812, 2013.
- [133] Nagle, J.;Strickland-Constable, R.F.: *Oxidation Of Carbon Between 1000-2000°C*. Proceedings of the Fifth Conference on Carbon Vol. 1, pp. 154 - 164, 1962.

- [134] Narayanaswamy, K.;Pitsch, H.;Pepiot, P.: *A Component Library Framework For Deriving Kinetic Mechanisms For Multi-Component Fuel Surrogates: Application For Jet Fuel Surrogates*. Combustion and Flame Vol. 165, pp. 288 - 309, 2016.
- [135] Naydenova, I.: *Soot Formation Modeling During Hydrocarbon Pyrolysis And Oxidation Behind Shock Waves*. Ph.D. Thesis, Rupertus Carola University, Heidelberg, 2007.
- [136] Naydenova, I.;Nullmeier, M.;Warnatz, J.;Vlasov, P.A.: *Detailed Kinetic Modeling Of Soot Formation During Shock-Tube Pyrolysis Of C_6H_6 : Direct Comparison With The Results Of Time-Resolved Laser-Induced Incandescence (LII) And CW-Laser Extinction Measurements*. Combustion Science and Technology Vol. 176, pp. 1667 - 1703, 2004.
- [137] Neoh, K.G.;Howard, J.B.;Sarofim, A.F.: *Soot Oxidation In Flames*. Particulate Carbon Formation During Combustion, pp 261 - 282, 1981.
- [138] Nold, K.: *Numerische Simulation von turbulenten, rußenden, nicht-vorgemischten JetFlammen mit einem Transportgleichungs-PDF-Verfahren*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2012.
- [139] Nold, K.;Gerlinger, P.;Eggels, R.;Aigner, M.: *Transported PDF Modeling Of Turbulent Non-Premixed Jet Flames Including Soot Formation*. AIAA-2010-6743, 2010.
- [140] Noll, B.: *Numerische Strömungsmechanik*. Springer, 1993.
- [141] Patankar, S.: *Numerical Heat Transfer And Fluid Flow*. McGraw-Hill, 1980.
- [142] Petzold, A.;Ström, J.;Schröder, F.P.;Kärcher, B.: *Carbonaceous Aerosol In Jet Engine Exhaust: Emission Characteristics And Implications For Heterogeneous Chemical Reactions*. Atmospheric Environment Vol. 33, pp. 2689 - 2698, 1999.
- [143] Pitsch, H.: *Modellierung der Zündung und Schadstoffbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung mit Hilfe eines interaktiven Flamelet-Modells*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1998.
- [144] Pitsch, H.;Riesmeier, E.;Peters, N.: *Unsteady Flamelet Modeling Of Soot Formation In Turbulent Diffusion Flames*. Combustion Science and Technology Vol. 158, pp. 389 - 406, 2000.
- [145] Pope, C.J.;Howard,J.B.: *Simultaneous Particle And Molecule Modelling (SPAMM): An Approach For Combining Sectional Aerosol Equations And Elementary Gas-Phase Reactions*. Aerosol Science and Technology 27, pp. 73 - 94, 1997.
- [146] Pope, S.B.: *An Explanation Of The Turbulent Round-Jet/Plane-Jet Anomaly*. AIAA Journal 16, pp. 279 - 281, 1978.
- [147] Pope, S.B.: *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 2000.

- [148] Prüss-Ustün, A.;Wolf, J.;Corvalán, C.;Bos, R.;Neira, M.: *Preventing Disease Through Healthy Environments: A Global Assessment Of The Burden Of Disease From Environmental Risks*. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2016.
- [149] Puri, R.;Santoro, R.J.;Smyth, K.C.: *The Oxidation Of Soot And Carbon Monoxide In Hydrocarbon Diffusion Flames*. Combustion and Flame Vol. 97, pp. 125 - 144, 1994.
- [150] Puri, R.;Santoro, R.J.;Smyth, K.C.: *Erratum To: The Oxidation Of Soot And Carbon Monoxide In Hydrocarbon Diffusion Flames*. Combustion and Flame Vol. 102, pp. 226 - 228, 1995.
- [151] Raj, A.;Prada, I.D.C.;Amer, A.A.;Chung, S.H.: *A Reaction Mechanism For Gasoline Surrogate Fuels For Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Combustion and Flame Vol. 159, pp. 500 - 515, 2012.
- [152] Richter, H.;Granata, S.;Green, W.H.;Howard, J.B.: *Detailed Modeling Of PAH And Soot Formation In A Laminar Premixed Benzene/Oxygen/Argon Low-Pressure Flame*. Proceedings of the Combustion Institute 30, pp. 1397 - 1405, 2005.
- [153] Rizk, N.K.: *Model For Research Swirl Atomizers*. AIAA-94-2777, 1994.
- [154] Rizk, N.K.;Chin, J.S.: *Comprehensive Fuel Nozzle Model*. AIAA-94-3278, 1994.
- [155] Rizk, N.K.;Lefebvre, A.H.: *Drop-Size Distribution Characteristics Of Spray-Return Atomizers*. Journal of Propulsion and Power Vol. 1, pp. 16 - 22, 1985.
- [156] Rizk, N.K.;Mongia, H.C.: *Calculation Approach Validation For Airblast Atomizers*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power Vol. 114, pp. 386 - 394, 1992.
- [157] Roth, P.;Brandt, O.;Von Gersum, S.: *High Temperature Oxidation Of Suspended Soot Particles Verified By CO and CO₂ Measurements*. 23rd International Symposium On Combustion, pp. 1485 - 1491, 1991.
- [158] Roy, S.P.;Arias, P.G.;Lecoustre, V.R.;Haworth, D.C.;Im, H.G.;Trouvé, A.: *Development Of High Fidelity Soot Aerosol Dynamics Models Using Method Of Moments With Interpolative Closure*. Aerosol Science and Technology 48, pp. 379 - 391, 2014.
- [159] Ruiz, M.P.;Callejas, A.;Millera, Á.;Alzueta, M.U.;Bilbao, R.: *Soot Formation From C₂H₂ And C₂H₄ Pyrolysis At Different Temperatures*. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis Vol. 79, pp. 244 - 251, 2007.
- [160] SAE International: *Aircraft Gas Turbine Engine Exhaust Smoke Measurement*. Aerospace Recommended Practice 1179D, 2011.
- [161] Saffaripour, M.;Kholghy, M.;Dworkin, S.B.;Thomson, M.J.: *A Numerical And Study Of Soot Formation In A Laminar Coflow Diffusion Flame Of A Jet-A1 Surrogate*. Proceedings of the Combustion Institute 34, pp. 1057 - 1065, 2013.

- [162] Saffaripour, M.;Veshkini, A.;Kholghy, M.;Thomson, M.J.: *Experimental Investigation And Detailed Modeling Of Soot Aggregate Formation And Size Distribution In Laminar Coflow Diffusion Flames Of Jet-A1, A Synthetic Kerosene, And N-Decane*. Combustion and Flame Vol. 161, pp. 848 - 863, 2014.
- [163] Saffaripour, M.;Zabeti, P.;Dworkin, S.B.;Zhang, Q.;Guo, H.;Liu, F.;Smallwood, G.J.;Thomson, M.J.: *A Numerical And Study Of A Laminar Sooting Coflow Jet-A1 Diffusion Flame*. Proceedings of the Combustion Institute 33, pp. 601 - 608, 2011.
- [164] Sánchez, N.E.;Callejas, A.;Millera, Á.;Bilbao, R.;Alzueta, M.U.: *Formation Of PAH And Soot During Acetylene Pyrolysis At Different Gas Residence Times And Reaction Temperatures*. Energy Vol. 43, pp. 30 - 36, 2012.
- [165] Sánchez, N.E.;Millera, Á.;Bilbao, R.;Alzueta, M.U.: *Formation Of PAH And Soot During Acetylene Pyrolysis At Different Gas Residence Times And Reaction Temperatures*. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis Vol. 103, pp. 126 - 133, 2013.
- [166] Sandia National Laboratories. <http://www.sandia.gov/TNF/radiation.html>, 2015.
- [167] Santoro, R.J.: *Annual Report On Detailed Studies Of Soot Formation In Laminar Diffusion Flames For Application To Modeling Studies*. Air Force Office of Scientific Research, AFOSR Grant F49620-92-J-0161, 1994.
- [168] Santoro, R.J.;Semerjian, H.G.;Dobbins, A.: *Soot Particle Measurement In Diffusion Flames*. Combustion and Flame Vol. 51, pp. 203 - 218, 1983.
- [169] Santoro, R.J.;Yeh, T.T.;Horvath, J.J.;Semerjian, H.G.: *The Transport And Growth Of Soot Particles In Laminar Diffusion Flames*. Combustion Science and Technology Vol. 53, pp. 89 - 115, 1987.
- [170] Schlichting, H.;Gersten, K.: *Grenzschichttheorie*. Springer, 2006.
- [171] Schmidt, K.J.;Merten, R.;Menrath, M.;Braig, W.: *Adaptation Of The Stuttgart University Altitude Test Facility For BR700 Core Demonstrator Engine Tests*. ASME-98-GT-556, 1998.
- [172] Schön, A.;Streibel, T.;Suntz, R.;Bockhorn, H.: *Numerical And Experimental Analysis Of Soot Formation In Laminar Diffusion Flames Along Selected Particle Tracks*. Proceedings of the Combustion Institute 29, pp. 2399 - 2405, 2002.
- [173] Shaddix, C.R.;Zhang, J.;Schefer, R.W.;Doom, J.;Oefelein, J.C.;Kook, S.;Pickett, L.M.;Wang, H.: *Understanding And Predicting Soot Generation In Turbulent Non-Premixed Jet Flames*. Sandia Report SAND2010-7178, 2010.
- [174] Shafer, L.M.;Striebig, R.C.;Gomach, J.;Edwards, T.: *Chemical Class Composition Of Commercial Jet Fuels And Other Specialty Kerosene Fuels*. AIAA-2006-7972, 2006.

- [175] Sivaramakrishnan, R.;Brezinsky, K.;Vasudevan, H.;Tranter, R.S.: *A Shock-Tube Study Of The High-Pressure Thermal Decomposition Of Benzene*. Combustion Science and Technology Vol. 178, pp. 285 - 305, 2006.
- [176] Sivaramakrishnan, R.;Tranter, R.S.;Brezinsky, K.: *High-Pressure, High-Temperature Oxidation Of Toluene*. Combustion and Flame Vol. 139, pp. 340 - 350, 2004.
- [177] Sivaramakrishnan, R.;Tranter, R.S.;Brezinsky, K.: *High Pressure Pyrolysis Of Toluene. 1. Experiments And Modeling Of Toluene Decomposition*. The Journal Of Physical Chemistry A Vol. 110, pp. 9388 - 9399, 2006.
- [178] Skinner, G.B.;Ruehrwein, R.A.: *Shock Tube Studies Of The Pyrolysis And Oxidation Of Methane*. The Journal Of Physical Chemistry Vol. 63, pp. 1736 - 1742, 1959.
- [179] Slavinskaya, N.A.: *Skeletal Mechanism For Kerosene Combustion With PAH Production*. AIAA-2008-0992, 2008.
- [180] Slavinskaya, N.A.;Frank, P.: *A Modeling Study of Aromatic Soot Precursors in Laminar Methane and Ethene Flames*. Combustion and Flame Vol. 156, pp. 1705 - 1722, 2009.
- [181] Slavinskaya, N.A.;Haidn, O.J.: *Reduced Chemical Model For High Pressure Methane Combustion With PAH Formation*. AIAA-2008-1012, 2008.
- [182] Slavinskaya, N.A.;Riedel, U.;Dworkin, S.B.;Thomson, M.J.: *Detailed Numerical Modeling Of PAH Formation And Growth In Non-Premixed Ethylene And Ethane Flames*. Combustion and Flame Vol. 159, pp. 979 - 995, 2012.
- [183] Smiljanovski, V.;Brehm, N.: *CFD Liquid Spray Combustion Analysis Of A Single Annular Gas Turbine Combustor*. ASME-99-GT-300, 1999.
- [184] Smith, E.J.;Golden, D.M.;Frenklach, M.;Moriarty, N.W.;Eiteneer, B.; Goldenberg, M.;Bowman, C.T.;Hanson, R.K.;Song, S.;Gardiner, W.C.; Lissianski, V.V.;Qin, Z.: *GRI-Mech 3.0*. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech, 2012.
- [185] Stern, R.: *PM10-Ursachenanalyse auf der Basis hypothetischer Emissionsszenarien*. Teilbericht zum F&E-Vorhaben „Strategien zur Verminderung der Feinstaubbelastung - PAREST 60/2013“, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2013.
- [186] Stickles, R.;Barrett, J.: *TAPS II Combustor: Final Report*. Continuous Lower Energy, Emissions and Noise (CLEEN) Technologies Development, Federal Aviation Administration, 2013.
- [187] Tesner, P.A.;Smegiriova, T.D.;Knorre, V.G.: *Kinetics Of Dispersed Carbon Formation*. Combustion and Flame Vol. 17, pp. 253 - 260, 1971.

- [188] Tosatto, L.;La Mantia, B.;Bufferand, H.;Duchaine, P.;Gomez, A.: *Chemical Structure Of A Methane Counterflow Diffusion Flame Perturbed With The Addition Of Either JP-8 Or A Jet Fuel Surrogate*. Proceedings of the Combustion Institute 32, pp. 1319 - 1326, 2009.
- [189] Tsurikov, M.S.;Geigle, K.P.;Krüger, V.;Schneider-Kühnle, Y.;Stricker, W.;Lückerath, R.;Hadeif, R.;Aigner, M.: *Laser-Based Investigations Of Soot Formation In Laminar Premixed Flames At Atmospheric And Elevated Pressures*. Combustion Science and Technology Vol. 177, pp. 1835 - 1862, 2005.
- [190] Veshkini, A.;Dworkin, S.B.;Thomson, M.J.: *A Soot Particle Surface Reactivity Model Applied To A Wide Range Of Laminar Ethylene/Air Flames*. Combustion and Flame Vol. 161, pp. 3191 - 3200, 2014.
- [191] Vlasov, P.A.;Warnatz,J.: *Detailed Kinetic Modeling Of Soot Formation In Hydrocarbon Pyrolysis Behind Shock Waves*. Proceedings Of The Combustion Institute 29, pp. 2335 - 2341, 2002.
- [192] Wang, H.;Frenklach, M.: *A Detailed Kinetic Modeling Study Of Aromatics Formation In Laminar Premixed Acetylene And Ethylene Flames*. Combustion and Flame Vol. 110, pp. 173 - 221, 1997.
- [193] Wen, J.Z.;Thomson, M.J.;Lightstone, M.F.;Rogak, S.N.: *Detailed Kinetic Modeling Of Carbonaceous Nanoparticle Inception And Surface Growth During The Pyrolysis of C₆H₆ Behind Shock Waves*. Energy and Fuels Vol. 20, pp. 547 - 559, 2006.
- [194] Wulff, A.;Hourmouziadis, J.: *Technology Review Of Aeroengine Pollutant Emissions*. Aerospace Science and Technology Vol. 1, pp. 557 - 572, 1997.
- [195] Young, K.J.: *Soot Formation In Turbulent, Vaporised Kerosine/Air Jet Flames At Elevated Pressure*. PhD Thesis, Cranfield Institute of Technology, 1993.
- [196] Young, K.J.;Stewart, C.D.;Moss, J.B.: *Soot Formation In Turbulent Nonpremixed Kerosine-Air Flames Burning At Elevated Pressure: Experimental Measurement*. 25th International Symposium On Combustion, pp. 609 - 617, 1994.
- [197] Zhang, J.;Shaddix, C.R.;Schefer, R.W.: *Design Of „Model-Friendly“ Turbulent Non-Premixed Jet Burners For C₂₊ Hydrocarbon Fuels*. Review of Scientific Instruments Vol. 82, 074101, 2011.
- [198] Zhil'tsova, I.V.;Zaslonko,I.S.;Karasevich,Y.K.;Wagner,H.G.: *Nonisothermal Effects In The Process Of Soot Formation In Ethylene Pyrolysis behind Shock Waves*. Kinetics and Catalysis Vol. 41, pp. 76 - 89, 2000.

Lebenslauf

Persönliche Daten

| | |
|---------------------|------------------------|
| Name | Alexander Steinbach |
| Geburtsdatum | 29. Juli 1985 |
| Geburtsort | Karaganda (Kasachstan) |
| Staatsangehörigkeit | Deutsch |

Schulausbildung

| | |
|-----------|------------------------------|
| 1992-1996 | Grundschule Weißbach |
| 1996-2005 | Ganerben Gymnasium Künzelsau |

Studium

| | |
|-------------|--|
| 2005-2011 | Studium der Luft- und Raumfahrttechnik, Universität Stuttgart |
| August 2011 | Diplom der Luft- und Raumfahrttechnik |

Berufliche Tätigkeit

| | |
|-----------|---|
| seit 2011 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbrennungstechnik, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Stuttgart |
|-----------|---|